

分析化学手册

FENXIHUAXUESHOUCE

第八分册

热分析



化学工业出版社
CHEMICAL INDUSTRY PRESS

分析化学手册

(第二版)

第八分册

热分析

刘振海　畠山 立子　主编

化学工业出版社
·北　京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

分析化学手册 第八分册：热分析/刘振海，畠山 立子主编. —2 版. —北京：化学工业出版社，1999
ISBN 7-5025-2604-8

Ⅰ. 分… Ⅱ. ①刘… ②畠… Ⅲ. ①分析化学-手册②热分析 Ⅳ. 065

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 34094 号

分析化学手册
(第二版)
第八分册
热 分 析
刘振海 畠山 立子 主编
责任编辑：任惠敏 田 桦
责任校对：蒋 宇
封面设计：于 兵
*
化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订
开本 787×1092 毫米 1/16 印张 34¾ 字数 814 千字
2000 年 1 月第 2 版 2000 年 1 月北京第 1 次印刷
印 数：1—3500
ISBN 7-5025-2604-8/TQ·1158
定 价：78.00 元

《分析化学手册（第二版）》编辑委员会

程介克　武汉大学
陈洪渊　南京大学
于德泉　中国医学科学院药物研究所
张玉奎　中国科学院大连化学物理研究所
张孙玮　杭州大学
刘振海　中国科学院长春应用化学研究所
丛浦珠　中国医学科学院药物研究所
彭图治　杭州大学
杨峻山　中国医学科学院药用植物研究所
柯以侃　北京化工大学
王国顺　杭州大学
任惠敏　化学工业出版社

第二版前言

分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学。由于多学科的交叉渗透，现代分析化学已发展成为一个庞大的学科体系，建立起了比较成熟的多种分析方法，包括色谱分析、电化学分析、光谱分析、波谱分析、质谱分析、化学分析、热分析、放射分析、生化分析等。它一方面在科学研究中起着至关重要的作用，极大地推动着其他学科的发展；另一方面还直接服务于国民经济和生产建设的需要。同时，当代科学技术和人类生产活动的飞速发展也向分析化学学科提出了严峻的挑战，并带来了前所未有的发展机会。

我国的分析化学学科在新中国建立以来，特别是改革开放以后，取得了长足的发展。到目前为止，在全国范围内已形成了一支以中国科学院和高等院校及各部委研究所为核心的分析化学科研队伍，和一个涉及生物、环境、材料、临床、医药、地质、冶金、石化、宇航、商检、法医、侦破和考古等领域的庞大分析检验队伍，共同构成了我国分析化学学科研究发展的源泉和推广应用的基地。在多年的发展过程中，无论是分析化学的基础理论，还是实际应用方面，都已形成了丰富的知识和经验的积累，需要进一步的总结和推广。

《分析化学手册》是一部比较全面的反映现代分析技术，供化学工作者使用的专业工具套书。手册第一版自1979年出版以来，在读者中形成了一定的影响，已成为许多分析化验室的必备图书。但由于受组稿时的历史条件所限，加上近20年来是世界和我国的科学技术，包括分析化学学科飞速发展的时期，原手册第一版在内容和编排上已不能全面反映当前我国分析化学的发展现状。因此，根据广大读者的要求，我们组织了这套《分析化学手册》的修订工作。

在第一版原有6个分册的基础上，这次经扩充和修订为以下10个分册：

第一分册　基础知识与安全知识

第二分册　化学分析

第三分册　光谱分析

第四分册　电分析化学

第五分册　气相色谱分析

第六分册　液相色谱分析

第七分册　核磁共振波谱分析

第八分册　热分析

第九分册　质谱分析

第十分册　化学计量学

其中第一分册为基础内容，收集了分析工作中常用的基础数据、分析实验

室的安全知识及分析数据的常规处理、计算机应用的基础知识。第十分册所涉及的化学计量学是近些年来发展非常迅速的化学学科的一个分支，与分析化学有着特殊密切的关系，它应用数学和统计学的方法，并引入计算机科学的发展成果，其研究对象几乎涉及分析化学的所有过程，对于设计或选择最优的分析方法，解析大量的化学分析数据以最大限度地获取化学信息等具有普遍的指导意义，因此修订时增加这一部分内容。其他各分册均是按分析方法及所采用的主要仪器类型来划分，大体包括两方面的内容：基础原理、基础数据部分和实际应用部分。

本次修订，在内容上我们着重收录了基础性的理论和发展较为成熟的方法及应用，注意推陈出新，更新有关数据，增补各自领域近些年的新发展新成果，特别是计算机应用、多种分析手段联用技术的发展，以及分析技术应用于生命科学等的内容。

在编排方式上，进一步突出了手册的可查性。各册均编排主题词索引，与目录相互补充。手册中所涉及的名词术语统一采用国家自然科学名词审定委员会发布的标准，计量单位参照国家标准《GB 3100～3102—93·量和单位》的有关规定贯彻执行。其他凡有国家标准的也一律采用相关最新标准。

第二版的重编修订工作得到了我国分析化学界的大力支持，包括11位中国科学院院士在内的近30位知名专家、学者应邀担任了手册修订的编委会成员，全套书的修订出版凝聚着他们大量的心血和期望，在此谨向他们，以及在编写过程中曾给予我们热情支持与帮助的有关院校、科研单位及厂矿企业的专家和同行们，致以衷心的感谢。同时我们也真诚地期待着广大读者的热情关注和批评指正。

《分析化学手册》编委会

1996年6月

本分册修订说明

本分册在第一版《分析化学手册》中作为第六分册于1994年出版。

本次修订更加突出地反映了中、日科学工作者近年来在该领域取得的成果，是在积累的大量数据基础上而做的总结和概括。囊括了热分析的基本原理和各类应用，由如下3部分构成：有关物质的转变、反应和特性参数等约100项应用，介绍每项应用的原理、含义、实验、数据处理；约1000条各类物质的有代表性的热分析曲线及其简明的解释，这些物质诸如：聚合物、食品、矿物、药物、含能材料、无机化合物等；热分析常用数表。

本书的宗旨在于为读者就热分析对各类物质的种种应用提供一个引导，可就某一具体问题获知其知识梗概，试图起到一种范例的作用。

与第一版相比，在如下方面做了较大的修改和增补：第一章对热分析发展史做了简略回顾；面对热分析仪器不断更新的现实，为了使《手册》在较长时间保持其使用价值，第二章不再列出各种热分析仪器的具体型号；第三章，增补热分析动力学近年进展的内容；第四章篇幅较大，这反映了热分析技术应用的现状是以研究和表征各类物质的转变为主；第五、六两章变动不大。第二篇广泛汇集了中日热分析工作者近年有代表性的热分析数据，增加了食品热分析曲线，其中也包括了以1996年日刊工业社出版的《応用熱分析》（日本热测定学会编）一书为素材重新改写的一部分内容。联用一章（第十三章）的作者蔡根才教授不幸病逝，他对我国热分析联用技术的发展做出了杰出的贡献，曾有过对书稿修改、补充的设想，现只能按他生前的信件，做个别文字上的修订。我们也想借此机会，对近年逝世的我国热化学的创始人之一、中日热分析与量热学学术交流的开拓者胡日恒教授，已故的我国热分析的先驱陈东霖先生和中国化学会热化学专业委员会的常永福先生表示深切的怀念和敬意。

本书的第一章由刘振海，畠山立子编写；第二章由畠山立子，F X Quinn，蔡根才，橋本寿正，钱义祥编写，部分内容由刘振海编译、改写；第三章由刘振海，张宏放，陆振荣编写；第四章主要由刘振海、刘景江编写，参加编写的还有：蒋青、隗学礼、赵明（第六节），郭其鹏（第二节四至六），黄玉惠、丛广民（第三节七），钱义祥（第五节四、第七节一）；第五章主要由刘振海编写，参加编写的还有：蔡根才（第三节二至七），叶素（第四节二、三），黄克隆（第六节），彭新生（第二节二），畠山兵衛（第四节一），钱义祥（第五节二、第七节一）；第六章由刘振海（第一节二、第二节、第三节），畠山立子（第一节一），何冠虎（第一节三、四）编写；第七章主要由刘振海、畠山立子、李春鸿编写，叶春民，刘景江编写图7-6、7-7、7-8、7-30、7-63，花荣编写图7-64~69；第八章，杨树林、蔡正千编写图8-1~25，李春鸿摘译《応用熱分析》有关章节，刘振海改写（图8-26~40）；第九章由倪维骅（图9-1~74），叶素（图9-88~99）编写，李春鸿摘译《応用熱分析》，刘振海改写（图9-75~87，9-100，101）；第十章由黄克隆、蒋引珊编写；第十一章由蔡正千编写；第十二章由孙同山（一、二），王增林、牛春古（三）编写；第十三章由蔡根才编写。附表和索引由刘振海和畠山立子提供和编制。

《手册》第二版的编著得到了中国科学院长春应用化学研究所、中国科学院高分子物理联合开放实验室、稀土化学与物理开放实验室的资助和大力支持，书中反映了他们近年在热

分析方面取得的成果。感谢原国际热分析与量热学协会主席小澤丈夫博士曾对本书第一版的个别章节提出一些建议和修改意见，对第二版给予了热情关注。感谢 TA Instruments，Seiko，Setaram，Shimadzu，Rigaku，Netzsch，Mettler，以及 Perkin-Elmer 等公司提供了最新应用的实验结果，使本书得以充实、完善。感谢 G Krien 博士、胡荣祖教授，以及陈婉蓉、王昉、凌月、吴志清、田林祥、陆桂英等各位同仁给予的帮助。

编者

1999 年 4 月于长春

内 容 提 要

第二版《分析化学手册》在第一版的基础上做了较大幅度的调整、增删和补充。全套书由10个分册构成：基础知识与安全知识、化学分析、光谱分析、电分析化学、气相色谱分析、液相色谱分析、核磁共振波谱分析、热分析、质谱分析和化学计量学。

第二版《分析化学手册》中注意贯彻了国家标准GB《量和单位》的基本原则，注重所用单位与有关国际规定的一致性。在取材上突出实用性，注重基础知识、基础数据与分析技术的最新进展并容。在内容上注重科学性与准确性。在编排上强调系统性与查阅方便。

本分册囊括了热分析的基本原理和各类应用，基本由三部分内容构成：第一部分包括热分析的基本定义、术语以及有关物质的转变、反应和特性参数等约100项应用的原理、实验及数据处理；第二部分是约1000条各类物质（如：聚合物、食品、药物、矿物、含能材料等）的有代表性的热分析曲线及其简明的解释；第三部分是热分析常用数据表。本次修订更加突出反映了中日科学工作者近年在该领域取得的成果。为各领域中从事热分析工作的技术人员及从事物质结构与特性研究工作的人员提供了大量的丰富、翔实的资料与数据。

目　　录

第一篇　热分析方法

第二篇　热分析曲线与数据集

第一篇　热分析方法

第一章　绪　　论

热分析（Thermal Analysis）这一术语广泛用于描述物质的性质与温度的关系的一类技术，是对各类物质在很宽的温度范围内进行定性、定量表征的极其有效的手段，为世界各国广大科技工作者用于诸多领域的基础与应用研究。

第一节　热分析的发展简史

公元前600年~18世纪　在文献［1］中回顾了与热有关的相转变现象的早期历史阶段。

1887年　Le Chàtelier 利用升温速率变化曲线来鉴定粘土[2~5]。

1899年　Roberts-Austen 提出了温差法[6]。

1903年　Tammann[7]首次使用热分析这一术语。

1904年　Kurnakov[8]发展了一种通用的照像记录技术，并由俄罗斯学者用于 DTA[9]。

1915年　本多光太郎[10,11]奠定了现代热重法的初步基础，并提出了热天平这一术语。

1919年　国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）成立。

1945年　有首批商品热天平生产[3]。

本世纪60年代初　开始研制和生产较为精细的差热分析仪[3]。

1964年　Watson 等[11]提出了差示扫描量热法。

1965年　日本热分析与量热学学会成立，召开首届学术讨论会，之后每年召开一届[12]；在苏格兰阿伯丁召开首届国际热分析会议，以后每2~3年召开一次国际会议，1996年8月在美国费城召开了第11次会议。

1968年　在美国波士顿召开的第二次会议上成立了国际热分析协会（International Confederation for Thermal Analysis，ICTA），现改称国际热分析与量热学学会（International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry，ICTAC）。

1969年　热分析杂志（Journal of Thermal Analysis）创刊。

1970年　热化学学报（Thermochimica Acta）创刊；北美热分析学会（NATAS）成立，由这个学会发起的每年一度的学术讨论会，介绍新的热分析仪器，交流最新的热分析信息，引导美国和加拿大热分析的进一步发展。

1975年　日本热分析与量热学会志，即热测定创刊。

1979年　中国化学会溶液化学、化学热力学、热化学和热分析专业委员会（CSTTT，CCS）成立，现改称中国化学会化学热力学和热分析专业委员会[13]。

1980年　在西安召开第一届热化学、热力学和热分析学术讨论会，第二次会议1984年在武汉召开，之后逢双年份召开，第八、九次会议分别在上海（1996年）、北京（1998年）召开。

1986年　首届中日双边量热学与热分析学术会议在杭州召开，第二、三届中日双边学

术会议先后在大阪（1990年5月30日~6月1日）和西安（1994年6月7~9日）召开。

随着热分析工作取得的长足进步，近年在国外出版的热分析著作有如：

Wendlandt W W. Thermal Analysis, 3rd Ed. New York: A Wiley – Interscience Publication, 1986

Turi E A. ed. Thermal Characterization of Polymeric Materials. New York: Academic Press, 1981; 2nd Edition, 1998

Wunderlich B. Thermal Analysis. Boston: Academic Press, 1990

神户博太郎，小澤丈夫编．新版熱分析．東京：講談社，1992

日本熱測定学会编．熱分析の基礎と応用，第3版．東京：（株）リアライズ社，1994

Hatakeyama T, Quinn F X. Thermal Analysis, Fundamentals and Applications to Polymer Science. Chichester: John Wiley & Sons, 1994; 2nd Edition, 1998

日本熱測定学会编．応用熱分析．東京：日刊工業新聞社，1996

Bershtein V A, Egorov V M. Kemp T J transl. Differential Scanning Calorimetry of Polymers. New York: Ellis Horwood Ltd, 1994

Godovsky Y K. Thermophysical Properties of Polymers. New York: Springer Verlag, 1992

在我国现已出版的热分析著（译）作有：

陈建邦编．热分析及其在陶瓷领域中的应用．北京：中国建筑工业出版社，1981

Pope M I, Judd M D著，王世华，杨红征译．差热分析 DTA技术及其应用指导．北京师范大学出版社，1981

神户博太郎编，刘振海等译．热分析，北京：化学工业出版社；1982，1985年重印

宋鸿恩编著．热天平．北京：计量出版社

张仲礼，黄兆铭，李选培编．热学式分析仪器．北京：机械工业出版社，1984

陈镜泓，李传儒编．热分析及其应用．北京：科学出版社，1985

李余增编．热分析．北京：清华大学出版社，1987

傅若农，常永福编．气相色谱和热分析技术．北京：国防工业出版社，1989

高家武等编著．高分子材料热分析曲线集．北京：科学出版社，1990

于伯龄，姜胶东编著．实用热分析．北京：纺织工业出版社，1990

徐国华，袁靖等编．常用热分析仪器．上海科技出版社，1990

刘振海主编．热分析导论．北京：化学工业出版社，1991

蔡正千编．热分析．北京：高等教育出版社，1991

刘振海，畠山立子主编．分析化学手册 第六分册 热分析．北京：化学工业出版社，1994

沈兴编著．差热热重分析与非等温固相反应动力学．北京：冶金工业出版社，1995

这些书籍在原理、仪器、应用等方面各有侧重，读者可按需选读。

第二节 热分析术语

一、热分析术语的沿革与发展

这个过程可如图1-1所示。

以Mackenzie R C为首的ICTA名词委员会制定的这些方案，Ⅳ是前3个方案（Ⅰ~Ⅲ）

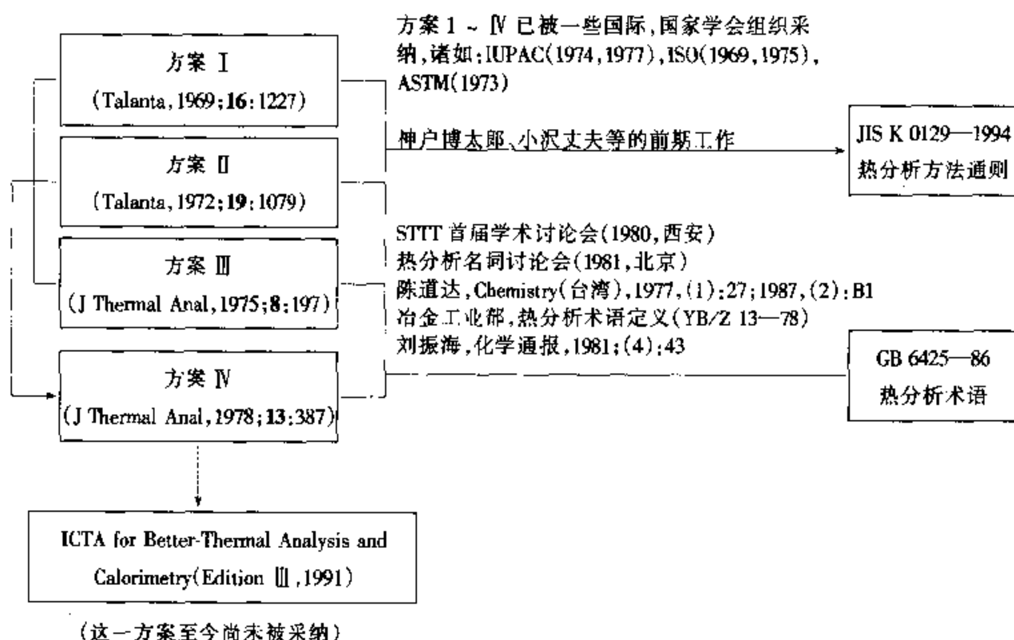


图 1-1 热分析术语的演变过程图

的进一步发展和完善，这些方案先后被 IUPAC（1974，1977），ISO（1969，1975），ASTM（1973）和各国热分析工作者所采纳。在历次方案（包括Ⅰ~Ⅳ和Ⅴ热分析符号）的基础上，经较长时间的前期工作（见上述图示），中日各自形成了相应的标准，分别是热分析术语（GB 6425—86）和热分析方法通则（JIS K 0129—1994）。

二、热分析定义与分类

（一）定义

热分析（Thermal analysis） 在程序温度下，测量物质的物理性质与温度的关系的一类技术。（A group of techniques in which a physical property of a substance is measured as a function of temperature whilst the substance is subjected to a controlled temperature programme.）

这一定义（见方案Ⅳ）的突出特点是概括性很强，只要稍加代换总定义中的某几个字（即将物理性质具体化为诸如质量、温差等物理量），就很容易得到各种热分析方法的定义。比如：

热重法（Thermogravimetry TG） 在程序温度下，测量物质的质量与温度的关系的技术。（A technique in which the mass of a substance is measured as a function of temperature whilst the substance is subjected to a controlled temperature programme.）

差热分析（Differential thermal analysis，DTA） 在程序温度下，测量物质和参比物的温度差与温度的关系的技术。（A technique in which the temperature difference between a substance and a reference material is measured as a function of temperature whilst the substance and reference material are subjected to a controlled temperature programme.）

（二）热分析分类

根据所测物理量的性质，热分析分类如表 1-1。

表 1-1　热分析分类

测定的物理量	方法名称	简　称	测定的物理量	方法名称	简　称
质　量	热重法 等压质量变化测定 逸出气检测 逸出气分析 放射热分析 热微粒分析	TG EGD EGA	尺　寸 力学量 声学量	热膨胀法 热机械分析 动态热机械法 热发声法 热传声法	 TMA
温　度	升温曲线测定 差热分析	 DTA	光学量 电学量	热光学法 热电学法	
热　量	差示扫描量热法 调制式差示扫描量热法	DSC MDSC	磁学量	热磁学法	

三、热分析一般术语

热分析曲线（Curve）　在程序温度下，使用热分析仪器扫描出的物理量与温度或时间关系的曲线。指热分析仪器直接绘制的原曲线，对于由原曲线经过处理再形成的曲线暂未作规定。关于热分析曲线的表达见本手册的第 58 页。

升温速率（dT/dt 或 β，Heating rate）　程序温度对时间的变化率。其值不一定为常数，且可正可负。单位为 $K\cdot min^{-1}$或$℃\cdot min^{-1}$。当温度-时间曲线为线性时，升温速率为常数。温度可以热力学温标（K）或摄氏温标（℃）表示。时间单位为秒（s）、分（min）或小时（h）。

差或差示（Differential）　在程序温度下，两个相同的物理量之差。

微商或导数（Derivative）　在程序温度下，物理量对温度或时间的变化率。

热分析简称（Abbreviations）　热分析简称由英语命名词头大写字母组成（字母间不加圆点）。

热分析角注符号（Subscripts）　热分析角注符号避免用多字母表示，诸如 T_{sp}，T_{eo}。关系到物体的用大写下标表示，如 m_S 表示试样的质量，T_R是参比物的温度。涉及出现的现象用小写下标，如 T_g表示玻璃化转变温度，T_c结晶温度，T_m熔化温度，T_σ固态转变温度。

此外，热分析分类及联用技术术语的定义请参见本手册第 2 章。

第三节　热分析的基本特征与数据报道

一、热分析的基本特征

热分析的基本特征可概括如下。

① 采用热分析技术（如 TG，DTA，DSC，DMA，TMA 等）仅用单一试样就可在很宽的温度范围进行观测，依此种方式按所谓非等温动力学来求解动力学参数是很方便的。

② 采用各类试样容器或附件，便可适用几乎任何物理形状的试样（固体、液体或凝胶）。

③ 仅需少量试样（0.1μg～10mg）。

④ 可在静态或动态气氛进行测量，如有需要可采用氧化性气氛、惰性气体、还原气氛、

腐蚀性气体、含水汽的气体、减压（或真空）等各种气氛。

⑤ 完成一次实验所需的时间，从几分钟到几小时。

⑥ 热分析结果受实验条件的影响，诸如试样尺寸和量，升、降温速率，试样周围气氛的性质和组成，以及试样的热历史和在加工过程形成的内应力等。

应遵照有关标准的规定来选择热分析实验条件。对于尚未制定相应标准的方法，应充分考虑其原理和确立这些方法的基本假定，选择合理的实验条件。如根据 Van't Hoff 方程利用 DSC 在动态条件下测定物质纯度时，方程式的基本假定之一是体系接近平衡态，因此在接近熔点之前必须以慢速升温（如 0.5℃·min^{-1}）。与此相反，鉴于高聚物玻璃化转变前后的比热容之差，由 DSC（或 DTA）曲线向吸热方向的较小转折来确定 T_g 时，则必须快速升温（如 20℃·min^{-1}），以加剧转变时的突变。

二、热分析数据的报道

报道热分析数据时，用语应符合规范（见本章第二节）应注明如下各项内容[14]。

1. 一般性要求

① 用确切的名称、化学式（或相当于组成的资料）标明所有物质（试样、参比物、稀释剂)。

② 就所知说明所有物质的来源、详述其热历史、预处理和化学纯度。

③ 清楚阐明试样在反应期间的温度程序，如起、止温度，在所试范围的线性变温速率，如为非线性变温须详加说明。

④ 标明气氛的压力、组成和纯度，气氛的状态是静态、自生还是动态。对实验室的气压、湿度也应有所规定。如为非常压应详叙控制方法。

⑤ 说明试样尺寸、几何形状和用量。

⑥ 以时间或温度示明横坐标，自左向右表示增加。

⑦ 指明所有原始记录的可重复性。

2. 对 DTA 或 DSC 还应说明：

① 样品支持器的尺寸、几何形状和材料，装样方法。

② 鉴定中间产物或最终产物的方法。

③ 应尽可能确认每个热效应的归属，并陈述补充的支持证据。

④ 仪器的型号、热电偶的几何形状和材料及温差和温度测量元件所放的位置。

⑤ 纵坐标表示温差 ΔT 或热流速率 dQ/dt。对于 DTA 曲线和热流式 DSC 曲线，放热峰向上，表示试样对参比物的正偏差；吸热峰向下，为负温差。而对功率补偿 DSC 曲线，则吸热向上，为正偏差。应在论文的实验部分写明所用量程或在图中适当位置（如图的左或右下部）画出量程标尺，其单位通常分别为 μV（DTA）和 mJ·s^{-1}（DSC）。

3. 对 TG 的补充要求

纵坐标表示质量变化或质量变化速率，TG 曲线或 DTG 曲线质量损失向下，质量增加向上。

4. 对 TMA 的补充要求

① 说明形变的类型（拉伸、扭转、弯曲等）和加载元件的尺寸、几何形状和材料。

② 以纵坐标表示形变，向上表示膨胀、拉伸和扭转形变的增加，而针入度的增加应向下。

第四节 热分析的温度与热量标准

一、热重法的温度标定

可用几种特定物质的转变温度来标定热天平的温度标尺，此类转变须具备如下属性：①转变宽度窄，且能量变化小；②转变应是可逆的，以便同一标样可使用若干次来核准和选择标定的最佳值；③转变温度应与气氛组成和压力无关，并不受其他标样存在的影响，唯有这样才可在一次实验中进行多点标定；④使用毫克量级的标样就可很容易地观察到转变。有挥发性产物逸出的转变或反应通常是不可逆的，受动力学因素的影响，不宜作温度标定，失水反应也不宜作温度标定，由于气氛条件对此种转变的宽度有很大的影响。

(一) 居里点法

某些化学试剂（如 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$）的热分解反应，固然呈现十分清晰、分立的分步分解失重过程，但其分解温度和特征与空间介质的状态有关。因而，目前是根据铁磁材料在外磁场作用下达到居里点时有表观失重的特性，进行热重法的温度标定。如将几种铁磁材料标样同时放入坩埚中，可在宽温度范围一次进行多点标定。

新近确定的磁性检定参样 GM 761 的磁转变温度如表 1-2 所示，其标准偏差为±2℃。

表 1-2 磁性检定参样 GM 761 的磁性转变温度新值[15]

材料	转变温度/℃		偏差 θ/℃	材料	转变温度/℃		偏差 θ/℃
	实验值	文献值			实验值	文献值	
合金 Permanorm 3	259.6±3.7	266.4±6.2	-6.8	合金 Permanorm 5	431.3±1.6	459.3±7.3	-28.0
镍	361.2±1.3	354.4±5.4	6.8	合金 Trafoperm	756.2±1.9	754.3±11.0	2.2
镍铁合金	403.0±2.5	385.9±7.2	17.1				

(二) 吊丝熔断失重法

用标定温度用的金属丝制成直径小于0.25 mm的吊丝，把一个质量约5mg的铂线圈砝码用此种吊丝挂在热天平的试样容器一端，当温度超过可熔断的金属吊丝的熔点时，砝码掉下来，TG 曲线便产生一个不连续的失重[16,17]。兹将该法使用的几种金属的标定数据列于表 1-3。

表 1-3 吊丝熔断失重法的温度标定数据[2,3]

材料	观测温度/℃	校正温度/℃	文献值 θ/℃	与文献值的偏差 θ/℃	材料	观测温度/℃	校正温度/℃	文献值 θ/℃	与文献值的偏差 θ/℃
铟	159.90±0.97	154.2	156.63	-2.43	铝	652.23±1.32	659.09	660.37	-1.28
铅	333.02±0.91	331.05	327.50	3.55	银	945.90±0.52	960.25	961.93	-1.68
锌	418.78±1.08	419.68	419.58	0.10	金	1048.70±0.87	1065.67	1064.43	1.24

在（25～1200）℃范围内的温度标定，可精确到±2℃以内，个别的测量精度可达±1.1℃。

二、差热分析仪与差示扫描量热计的温度标定

热分析是测量物质的各类性质与温度的关系，因此必须提高测温精度。此种试验多数不

是在平衡态，而是在等速升（降）温的动态条件下进行，在炉子的介质空间-试样容器-试样之间形成温度梯度。又因仪器结构的限制，测温元件（如热电偶）通常不与试样直接接触，即使对于同一转变（或反应），温度测定值也会因仪器、实验条件（如试样用量、升温速率、坩埚的形状与材料、装样方式等）而异。

为确立热分析试验的共同依据，国际热分析协会（ICTA）在美国标准局（NBS）初步工作的基础上，分发一系列共同试样到世界各国，进行 DTA 测定。数据经统计处理，确定了供 DTA（和 DSC）用的 ICTA－NBS 检定参样●（Certified Reference Materials，CRM），并已被国际标准化组织（ISO）、国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）和美国材料试验学会（ASTM）等所认定。

确定热分析的温度标准旨在提供各实验室间数据相互校验的共同基础，联系的纽带，不是为确定这些检定参样的真正转变温度。例如这些物质的外推始点 T_e 与热力学法平衡转变温度通常相差 ±3℃。选择检定参样应立足如下一些考虑：材料在化学上是足够稳定和惰性的，在贮存过程没有变化，升温时不与坩埚材料反应；材料易于得到，如商品（分析或化学纯）化学试剂和高纯金属；所取的特征转变温度是足够明显、分立和重复等。许多材料因脱

表 1-4　CRM 转变的平衡温度与 DAT 数据（℃）[18]

编组	物质	平衡温度	升温			降温		
			N	T_e	T_p	N	T_e	T_p
	KNO_3	127.7	63	128 ± 5 (112 ~ 149)	135 ± 6 (126 ~ 160)	31	122 ± 4 (112 ~ 128)	119 ± 4 (110 ~ 120)
	In	157	59/60	154 ± 6 (140 ~ 162)	159 ± 6 (140 ~ 171)	29/27	154 ± 4 (146 ~ 163)	150 ± 4 (139 ~ 155)
GM 758	Sn	231.9	57/59	230 ± 5 (217 ~ 240)	237 ± 6 (226 ~ 256)	22/18	203 ± 16 (168 ~ 222)	203 ± 17 (176 ~ 231)
	$KClO_4$	299.5	67/66	299 ± 6 (280 ~ 310)	309 ± 8 (296 ~ 330)	31	287 ± 4 (278 ~ 296)	283 ± 5 (274 ~ 295)
	Ag_2SO_4	(430)①	64	424 ± 7 (400 ~ 439)	433 ± 7 (405 ~ 452)	30/27	399 ± 14 (337 ~ 413)	399 ± 15 (336 ~ 419)
GM 759	SiO_2	573	66	571 ± 5 (552 ~ 581)	574 ± 5 (560 ~ 588)	34/36	572 ± 3 (565 ~ 577)	569 ± 4 (559 ~ 575)
	K_2SO_4	583	67	582 ± 7 (560 ~ 598)	588 ± 6 (575 ~ 608)	30/31	582 ± 4 (572 ~ 587)	577 ± 8 (551 ~ 587)
GM 760	K_2CrO_4	665	63	665 ± 7 (640 ~ 678)	673 ± 6 (656 ~ 692)	31	667 ± 5 (652 ~ 675)	661 ± 8 (630 ~ 671)
	$BaCO_3$	810	71	808 ± 8 (783 ~ 834)	819 ± 8 (800 ~ 841)	29	767 ± 13 (742 ~ 790)	752 ± 16 (714 ~ 779)
	$SrCO_3$	925	67/66	928 ± 7 (905 ~ 948)	938 ± 9 (910 ~ 961)	31/30	904 ± 15 (875 ~ 944)	897 ± 13 (868 ~ 920)
	SiO_2 （在 4:1 混合物中）		42/40	572 ± 6 (560 ~ 583)	575 ± 5 (565 ~ 590)	22/23	574 ± 3 (570 ~ 583)	570 ± 4 (563 ~ 582)
	K_2SO_4 （在 4:1 混合物中）		32/39	582 ± 5 (572 ~ 595)	586 ± 6 (574 ~ 600)	22/23	584 ± 4 (570 ~ 595)	582 ± 4 (570 ~ 594)

注：GM 758 包括 KNO_3 至 Ag_2SO_4；GM 759 包括 $KClO_4$ 至 K_2SO_4；GM 760 包括 SiO_2 至 $SrCO_3$（原表以括号标示）。

① Ag_2SO_4 的平衡温度数据是与其他几种见于不同出处。

● 或称有证标准物质，是指经一定组织机构确认、具有标准物质证书的一类物质。

水、熔融、结构转变或分解有明显的热效应可作标准，但有的物质（如 Pb，Zn）熔化时沾污热电偶、生成合金，有的有机物易于氧化等原因，不宜取作标准。现已采用的有 6 组检定参样（见本手册附录四。），其中常用的 3 组 GM 758—760 列于表 1-4，这 3 组是依据 8 种无机盐的固相Ⅰ⇌固相Ⅱ的转变温度和两种高纯金属（纯度 99.999%）的熔点。表 1-4 中列出了检定参样的升、降温 DTA 测定结果。现行温度标准是采用升温数据。一般来讲，升温平均外推始点更接近平衡热力学转变温度。实验次数（N）、误差和反映数据分散程度的上、下限值也在表中一并列出。

三、差热分析仪与差示扫描量热计的热量标定

为确定物质在发生转变或反应时的焓变值，须在与测定试样 DTA 或 DSC 曲线完全相同的条件下，如同样的升温速率、量程和记录纸运行速度等，测定已知熔融热物质的升温熔化 DTA（或 DSC）曲线，以此确定曲线单位面积所代表的热量。这些已知熔点和熔融焓的物质列于表 1-5。

表 1-5 热焓标定物质的熔点与熔化焓[19]

元素或化合物的名称	熔点/℃	熔化焓/$J \cdot g^{-1}$	元素或化合物的名称	熔点/℃	熔化焓/$J \cdot g^{-1}$
联苯	69.26	120.41	铅	327.5	22.6
萘	80.3	149.0	锌	419.5	113.0
苯甲酸	122.4	148.0	铝	660.2	396.0
铟	156.6	28.5	银	690.8	105.0
锡	231.9	60.7	金	1063.8	62.8

曲线面积的测定可采用以下 3 种方法。

(1) 剪纸称重法　该法精确到 ±5%，误差来源于纸剪的不准、纸厚的变化以及纸含水量的变化（纸可能含有约 20% 的水）。

(2) 求积仪法　精确度为 ±1%。

(3) 计算机　比方法 (2) 更精确。

由于热辐射随温度的升高明显加剧，单位热量所表现出的 DTA 曲线峰面积随温度的升高而降低。因此，应选择熔点与所研究的反应温度范围相近的物质，进行热量标定。如反应是在 150℃发生，则应选择铟标定。另外，表1-5中所列的熔融焓，不同来源的数据略有差异。

四、差示扫描量热计热量标定校正系数 K 的确定

对于试样某一转变由 DSC 测得的热量可表示为

$$\Delta H = \frac{1}{m}\int_{t_e}^{t_f} \frac{dQ}{dt}dt \tag{1-1}$$

式中　ΔH ——转变焓；

m ——试样质量；

t ——时间，下角标 e 和 f 分别表示峰的外推始点和终点；

dQ/dt ——热流差。

如果将方程式（1-1）的左侧视为标样的转变焓 ΔH_{ref}，右侧为实测值 ΔH_{meas}，那个可以

引进一个比例常数 K，而使方程的两侧相等。

$$\Delta H = \frac{K}{m}\int_{t_c}^{t_f}\frac{dQ}{dt}dt \tag{1-2}$$

就标定而言，必须确定

$$K = \frac{\Delta H_{ref}}{\Delta H_{meas}} \tag{1-3}$$

可采用已知转变焓的物质[5]进行标定。比例常数 K 与温度无关。由12种化合物的15个转变［温度范围处于0～670℃，焓变范围 ΔH = （0.3～40） $kJ \cdot mol^{-1}$］确定的 K 值为1.046，相差在±3%以内。实验条件如下：Du Pont 热分析仪 1090，铝坩埚或金坩埚（对于 K_2CrO_4），试样量（10～20）mg，升温速率（2～10）$℃ \cdot min^{-1}$，氩气（$50mL \cdot min^{-1}$）。

第五节　有关热分析的标准试验方法

美国的 ASTM（American Society for Testing Materials，美国材料试验学会）、日本的 JIS（Japanese Industrial Standards，日本工业标准）、德国的 DIN（Deutsche Industrie Normen，德国工业标准）和我国的国家标准（GB）均就热分析的一些重要的试验方法作了一系列的规定。这对统一各种热分析方法的实验条件、仪器的校准和数据处理、取值方法，即热分析规范化，是十分有益的。这将便于各实验室间的数据比较及热分析数据的计算机存储与检索。

表1-6列出了 ASTM，JIS 和 DIN 颁布的与热分析有关的一些标准的编号和名称。其中的大部分内容在本手册的有关章节有所涉及。

表1-6　ASTM，JIS 和 DIN 的热分析标准

编　号	名　称
ASTM　E472—79	报道热分析数据的标准惯例
ASTM　E473—82	关于热分析术语的标准定义
ASTM　D4092—82	关于塑料动态力学测量术语的标准定义和描述
ASTM　E474—80	差热分析温度标定的标准方法
ASTM　E914—83	评定热重法温度标尺的标准
ASTM　D3418—82	用热分析测定聚合物转变温度的标准试验方法
ASTM　E794—81	用热分析测定熔融温度和结晶温度的标准试验方法
ASTM　E793—81	用差示扫描量热法测定熔化热和结晶热的标准试验方法
ASTM　D3417—82	用热分析测定聚合物熔融热和结晶热的标准试验方法
ASTM　D3895—80	用热分析测定聚烯烃氧化诱导期的标准试验方法
ASTM　E537—76	用差热分析评定化学试剂热稳定性的标准方法
ASTM　E487—79	化学材料恒温稳定性的标准试验方法
ASTM　E698—79	测定热不稳定材料 Arrhenius 动力学参数的标准试验方法
ASTM　D3850—79	用热重法测定固体电绝缘材料快速热裂解的标准试验方法
ASTM　E659—78	测定液体化学试剂自燃温度的标准试验方法
ASTM　D3947—80	用热分析测定航空透平润滑油比热容的标准试验方法
ASTM　E831—81	用热膨胀法测定固体材料线热膨胀的标准试验方法
ASTM　D2236—81	用扭摆法测定塑料动态力学性能的标准试验方法
ASTM　E14—63	金属和合金热分析推荐的标准惯例
JIS　K0129—1994	热分析通则
JIS　K7120—1987	塑料热重测定法
JIS　K7121—1987	塑料转变温度测定法

续表

编 号	名 称
JIS K7122—1987	塑料转变热测定法
JIS K7123—1987	塑料比热容测定法
JIS R3251—1990	低膨胀玻璃线膨胀系数的激光干涉测定法
DIN H 7101—1989	形状记忆合金转变温度测定法
DIN 51005	热分析术语
DIN 51006	热重法
DIN 51008	熔化温度的测定
GB 6425—86	热分析术语
GB/T 13464—92	材料热稳定性的热分析测定法

参 考 文 献

1 Proks I. Kinetic Phase Diagrams-Nonequilibrium Phase Transitions. Chvoj Z, Sestak J, Triska A eds. Amsterdam: Elsevier, 1991: Chapter 1

2 Le Châtelier H. Bull Soc Fr Meneral Cristallogr, 1887; 10: 204

3 Wendlandt W W, Gallagher P K. Thermal Characterization of Polymeric Materials. Turi E A ed. London: Academic Press, 1981; More than 200 references are cited

4 Saito A, Fundamentals of Thermal Analysis for Material Science (in Japanese). Tokyo: Kyoritsu Publisher, 1990: Chapter 1

5 刘振海主编. 热分析导论. 北京: 化学工业出版社, 1991

6 Robert-Austen W C. Metallographist, 1889; 2: 186

7 Tammann G Z. Z Anorg Chem, 1903; 37: 303
Tammann G Z. Z Anorg Chem, 1905; 45: 24

8 Kurnakov N S. Z Anorg Chem, 1905; 45: 24

9 Saito H. Thermobalance Analysis. Tokyo: Technical Book Publisher Co, 1962

10 Keattch C J. In: Heat, Temperature Measurements and Thermal Analysis 1977. J Soc Thermal Analysis and Calorimety ed. Tokyo: Science Technology Publisher Co, 1977: 65

11 Watson E S, O' Neill M J, Justin J, Brenner N. Anal Chem, 1964; 36: 1233

12 Hatakeyama T. Netsu Sokutei (in Japanese), 1989; 16: 237

13 Liu Zhenhai. Netsu Sokutei, 1991; 18 (4): 252

14 ASTM E472—79

15 Blaine R L, Fair P G. Thermochim Acta, 1983; **67**: 233

16 McGhie A R. Anal Chem, 1983; **55**: 987

17 McGhie A R, Chiu J, Fair P G, Blaine R L. Thermochim Acta, 1983; **67**: 241

18 Certificate ICTA Certified Reference Materials for Differential Thermal Analysis from 125 to 940℃

19 Dodd J W, Tonge K H. Thermal Methods. London: John Wiley & Sons, 1987: 142

第二章　热分析仪器

第一节　概　　述

一、热分析仪器的基本构成

热分析仪器通常是由物理性质检测器、可控制气氛的炉子、温度程序器和记录装置等各部构成，如图 2-1 所示。在第一章表 1-1 列出了热分析几种最常见的形式。

现代热分析仪器通常是连接到监控仪器操作的一台计算机（工作站）上，来控制温度范围、升（降）温速率、气流和数据的累积、存贮，并由计算机进行各类数据分析。现代热分析仪器的趋势是由一台工作站同时操作几台仪器，如图 2-2 所示。

仍可使用不带计算机的热分析仪，将输出信号记载到记录器的记录纸上，凭手工计算。测得的数据质量并无任何降低，只要合理的使用仪器并对数据进行正确的分析，仍可获得同样精确的结果，只不过须耗费更长的时间。

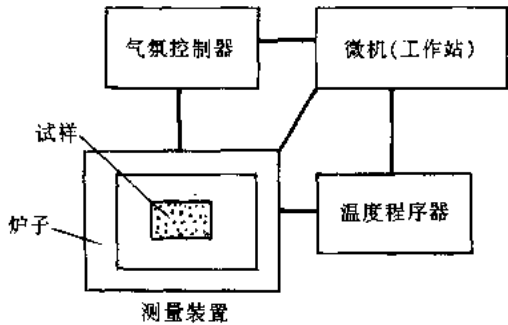


图 2-1　热分析仪的方块图

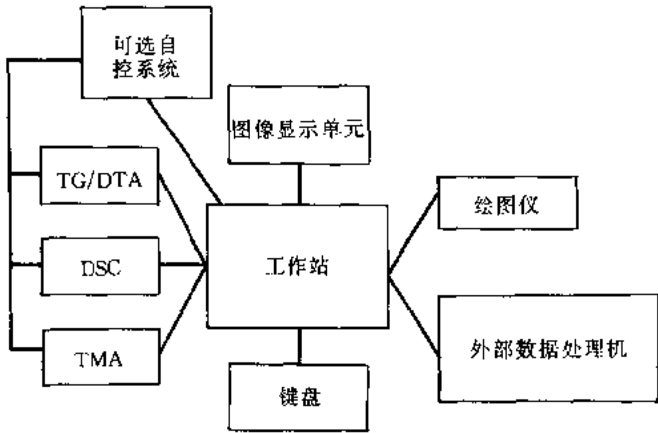


图 2-2　一台计算机（工作站）同时监控几台热分析仪的示意图

二、商品热分析仪器

表 2-1 列出了各类常用商品热分析仪，诸如热天平（TG）、差热分析仪（DTA）、差示扫

描量热计（DSC），以及热机械测量中的热机械分析仪（TMA）、动态热机械分析仪（DMA）等粘弹测量仪。表 2-1 中列出了它们通常使用的温度范围（详见本章下述各节）。

表 2-1 常用商品热分析仪

热分析仪	使用的温度范围/℃	热分析仪	使用的温度范围/℃
TG（高温型）	室温～约 1500	功率补偿式 DSC	-150～750
TG-DTA（标准型）	室温～1000	TMA	-150～700
DTA（高温型）	室温～1600	DMA	-150～500
热流式 DSC（标准型）	-150～750	粘弹测量仪	-150～500
（高温型）	-120～1500		

表 2-2 列出了非标准型热分析仪器。热分析仪与其他分析仪器，诸如质谱仪、傅立叶变换红外光谱仪、X-线衍射分析仪和气相色谱仪等的联用型仪器也在广泛使用。

表 2-2 非标准型商品热分析仪器

高压 DTA	热释电分析仪（TSC）
TG-气相色谱（TG-GC）	交变量热计（ACC）
TG-傅立叶变换红外光谱仪（TG-FTIR）	热释光分析仪（TL）
TG-质谱仪（TG-MS）	傅立叶变换介电谱仪
TG-MS-GC	恒湿粘弹测量分析仪
DTA-X-射线衍射仪	介电测量分析仪（与粘弹测量联用）
DTA-偏光显微镜（DTA-POL）	交变热扩散测量分析仪
高灵敏 DSC	

在特殊条件下使用的热分析仪器，诸如高压（10MPa 以上）、高温（1700℃以上）和大试样量（几克以上），有时尚需使用者自行组装。

三、计算机软件

热分析仪商品软件的若干功能见表 2-3。对于更为特殊目的的软件一般要由使用者编制。利用计算机软件进行数据分析要比手工分析更方便，不过在使用软件之前须了解热分析数据的特征。

表 2-3 商品热分析软件

热分析仪器	软件功能	热分析仪器	软件功能
通用（DTA，DSC，TG，TMA，DMA）	信号幅度的改变	DSC	纯度计算
	信号和温度校正		反应速率计算
	数据的积累、存贮	TG	从质量变化转换为质量分数
	基线平滑		反应速率计算
	转变温度的显示与计算	TMA，DMA	热膨胀系数计算
	多条曲线的显示		应力-应变曲线的显示
	曲线的背景扣除		蠕变曲线的显示
	TA 曲线的微商		应力松弛曲线的显示
	基线校正		Arrhenius 图和相关参数
DSC	转变焓的显示与计算		组合曲线的计算和显示
	热容测定		

如需大量平滑或基线校正，莫不如重新审视试样准备和实验条件以求改善数据，而非凭计算机来修饰数据。

第二节　常用热分析仪器

一、热重法（TG）

热重法是测量试样的质量变化与温度（扫描型）或时间（恒温型）关系的一种技术。如熔融、结晶和玻璃化转变之类的热行为试样确无质量变化，而分解、升华、还原、解吸附、吸附、蒸发等伴有质量改变的热变化可用TG来测量。这类仪器通称热天平。

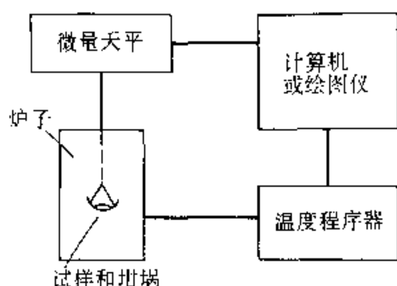


图2-3　热天平方块图

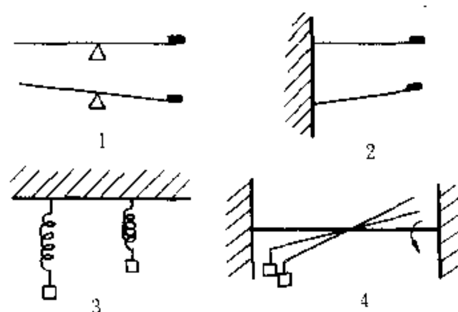


图2-4　各种类型的微量天平
1—天平梁；2—悬臂梁；3—弹簧；4—扭丝

1．联用测量

许多仪器生产厂家生产同时联用TG-DTA仪器，这种仪器的优点不仅试样和实验条件是相同的，而且可用DTA和DSC的标准参样来进行温度标定（参见TG的温度称定）。

对热天平配以适当的仪器便可分析TG测量时逸出的气体产物，在本节四叙述与质谱（TG-MS）、傅立叶变换红外光谱（TG-FTIR）和气相色谱（TG-GC）的联用。

2．基本结构

热重曲线是用热天平记录的。热天平的基本单元是微量电天平、炉子、温度程序器、气氛控制器以及同时记录这些输出的仪器。热天平的示意图如图2-3所示。通常是先由计算机存储一系列质量和温度与时间关系的数据，完成测量后，再由时间转换成温度。

3．微量天平

商品微量天平包括天平梁、弹簧、悬臂梁和扭力天平等各种设计，图示如图2-4。

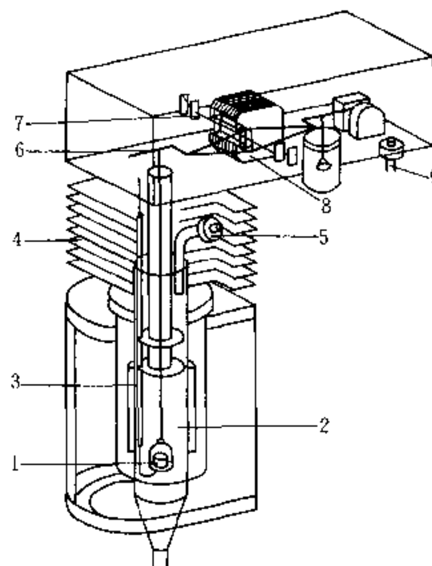


图2-5　岛津下皿式TG仪
1—试样；2—加热炉；3—热电偶
4—散热片；5，9—气体入口；6—天平梁；
7—吊带；8—磁铁

炉子的加热线圈采取非感应的方式绕制，以克服

线圈和试样间的磁性相互作用。线圈可选用各种材料，诸如镍铬（$T<1300K$）、铂（$T>1300K$）、铂-10%铑（$T<1800$）和碳化硅（$T<1800K$）。也有的不采用通常的炉丝加热，而用红外线加热炉，这种炉子通常是用到1800K。使用椭圆形反射镜或抛物柱面反射镜使红外线聚焦到样品支持器上。这种红外线炉只需几分钟就可使炉温升到1800K，很适于恒温测量。

4．商品热天平

按天平与炉子的配置，样品支持器可处于如下3种类型之一：①下皿式天平；②上皿式天平；③平行式天平。下皿式天平一般用于单一的TG测量（而非联用测量）。图2-5是样品支持器在天平之下的一种商品TG仪的典型示例。

对于TG与差热分析（DTA）的同时测量通常是采用上皿式和水平式热天平，这两种类型商品TG-DTA仪的有代表性的配置如图2-6和图2-7所示。

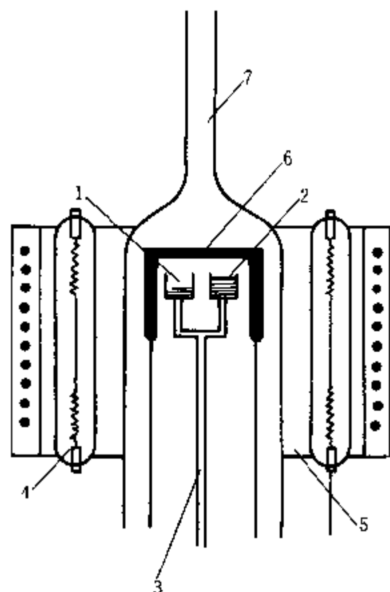


图2-6　红外线加热的上皿式TG装置（真空理工）

1—参比物；2—试样；3—样品支持器；4—红外灯；5—椭圆聚光镜；6—均热炉套；7—玻璃保护管

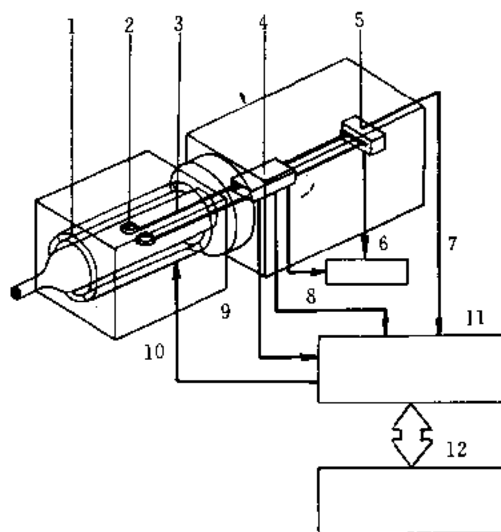


图2-7　水平式TG装置（精工）

1—炉子；2—试样支持器；3—天平梁；4—支点；5—检测器；6—天平电路；7—TG信号；8—DTA信号；9—温度信号；10—加热功率；11—TG-DTA型主机（TG-DTA module side CPU）；12—计算机

5．坩埚

例示图2-8的坩埚具有各种尺寸、形状，并由不同材质制成。坩埚和试样间必须无任何化学反应。一般来说坩埚是由铂、铝、石英或刚玉（陶瓷）制成的，但也有用其他材料制作的。可按各自实验的目的来选择坩埚。

6．气氛

TG可在静态、流通的动态等各种气氛条件下进行测量。在静态条件下，当反应有气体生成时，围绕试样的气体组成会有所变化。因而试样的反应速率会随气体的分压而变。一般建议在动态气流下测量，TG测量使用的气体有：Ar，Cl_2^*，CO_2，H_2，HCN^*，H_2O，N_2，O_2和SO_2^*，对注有*号的有毒气体应确保安全使用，并采取有效的清除措施。

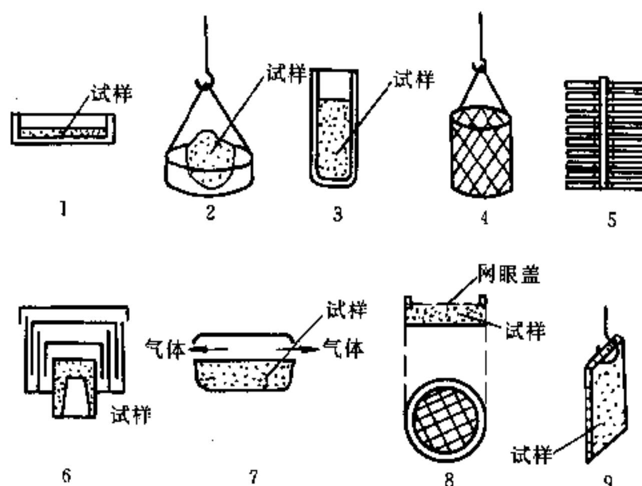


图 2-8　各种形式的坩埚

1—浅皿形；2—吊挂形；3—圆柱形；4—吊篮形；5—多层浅皿形

6—曲径密封形；7—带孔坩埚；8—带有网眼盖的坩埚；9—无坩埚

7．温度标定

铁磁性材料变成顺磁性、测得的磁力降为零的这一点的温度定义为居里点。当在恒定磁场下加热铁磁性材料通过其居里点时，磁学质量降到零，天平表现出表观质量损失。这种变化用于 TG 的温度标定。实际作法见第一章第五节一。

8．高分辨 TG

为了提高 TG 曲线的分辨能力，须协同质量损失速率来改变升温速率，这种方法称作控制速率热重法（Controlled Rate Thermogravimetry，CRTG）。采用如多阶恒温控制、动态速率控制、恒分解速率控制等几种类型控制温度的技术，主要是靠商品 TG 仪的软件来获取上述控温技术[1]。

二、差热分析（DTA）与差示扫描量热法（DSC）

1、热流式 DSC（定量 DTA）

（1）仪器　热流式 DSC 图示于图 2-9。样品支持器单元置于炉子的中央，试样封于试样皿内、置于支持器的一端，而惰性参比物（在整个实验温度范围无相变）等同地被放置于支持器的另一端。试样和参比物间的温差与炉温的关系是用紧贴到支持器每一侧底部的热电偶来测量的。第 2 组热电偶是测量炉温和热敏板温度的。

（2）DTA 曲线　以程序速率来加热炉子，提高试样和参比物的温度，当试样发生相变吸收或释放能量时，则改变通过热敏板的热流，造成试样和参比物间的温差，DTA 曲线描绘出该温差与程序炉温（扫描型）或与时间（恒温型）的关系（图 2-10）。

（3）特点　用该仪器可精确测量转变温度，转变焓是利用热敏板的热容与温度的关系由 DTA 曲线确定的。定量 DTA 的最高灵敏度一般是 35mW。由一个较大的炉子加热样品支持器单元周围的气氛，因而容易得到一条线性的仪器基线。不过，由升、降温到某一恒温进行测量，则稳定仪器需时较长。

（4）标定　温度和能量标定是用标准参样进行的（见第一章第五节二和三）。

（5）试样容器　有各种形式的商品试样容器（开放式的和封闭式的），可由铝、石墨、

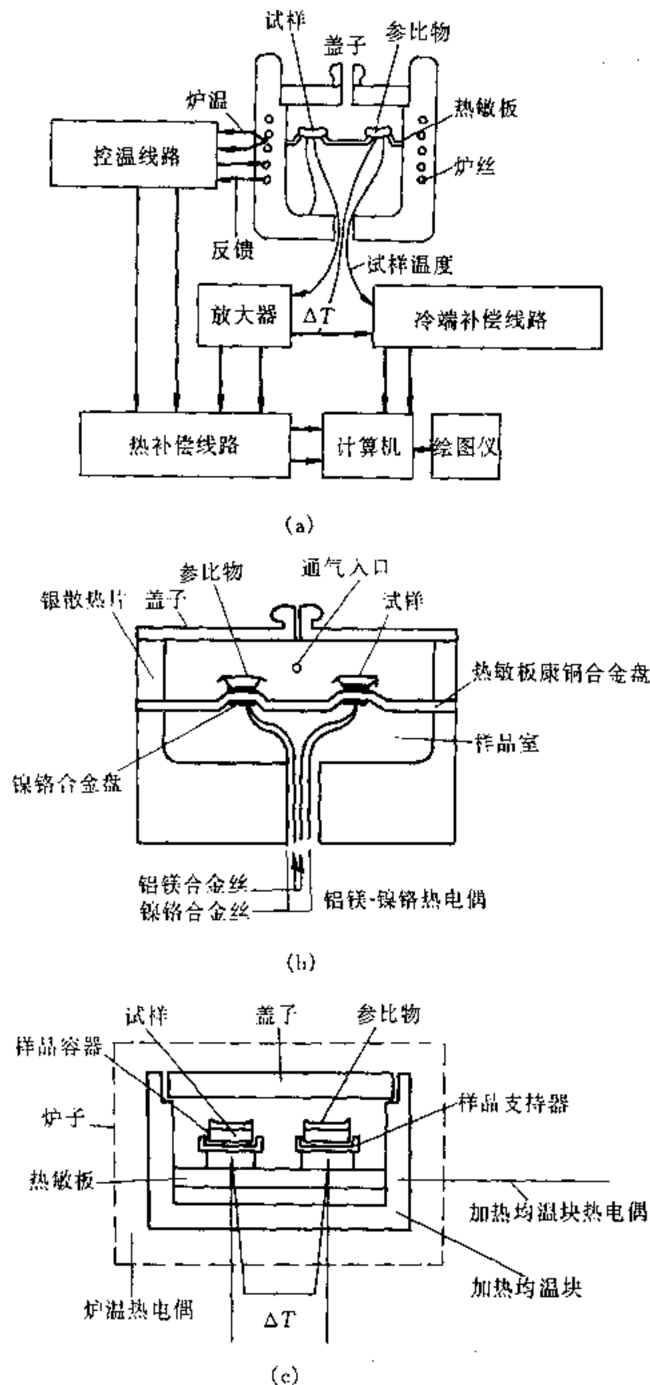


图 2-9　热流式 DSC

(a) 定量 DTA；(b) TA 的热流式 DSC；(c) 精工的热流式 DSC

金、铂、银和不锈钢等制成。

2. 三池式定量 DTA

三池式 DTA 仪器是用于精确测量温度在 1000K 以上的转变焓，这时不能再忽略炉子的辐射效应。操作原则与定量 DTA 基本相同，只是差在同时测量空试样容器、试样和参比物。在炉子和试样支持器单元之间设置高导热率的绝热屏，降低辐射效应，到 1500K DTA 曲线的

重复性仅差±3%。

3. 功率补偿 DSC

对于功率补偿差示扫描量热计（DSC）样品支持器单元的底部直接与冷媒储器接触（图 2-11）。试样和参比物支持器分别装有测量支持器底部温度的电阻传感器和电阻加热器。按着试样相变而形成的试样和参比物间温差的方向来提供电功率，以使温差低于额定值，通常是<0.01K。

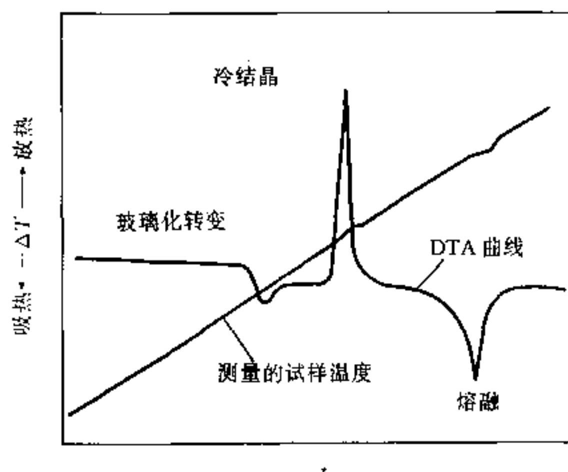


图 2-10 聚合物等速升温的 T-t 与 DTA 曲线示意图

DSC 曲线是描绘与试样热容成比例的单位时间的功率输入与程序温度或时间的关系。功率补偿 DSC 的最大灵敏度是 35 mW。温度和能量标定用标准参样进行（见第一章第五节二和三）。与定量 DTA 相比，功率补偿 DSC 可在更高的扫描速率下使用，最快的可靠扫描速率是 60 $K \cdot min^{-1}$。在高温或室温以下仪器基线的线性会受到一定的影响。

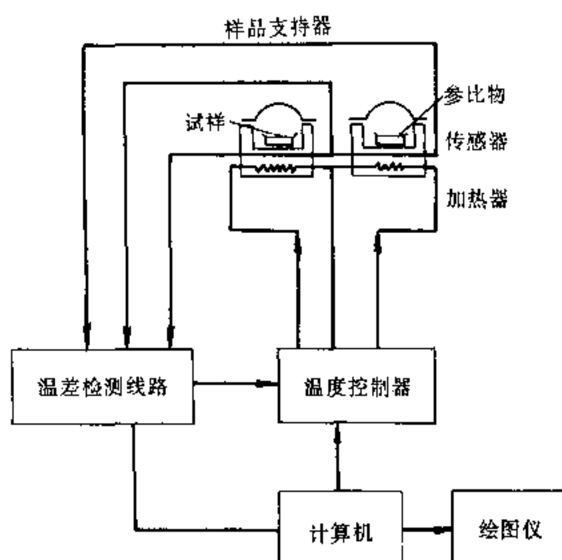


图 2-11 Perkin-Elmer 功率补偿 DSC 示意图

4. 调制式 DSC（MDSC）

MDSC 是 TA 仪器公司在热流式 DSC 基础上提出的一种新方法，是 DSC 技术的新发展[2]。如众所知，对于 DTA 或 DSC 测量，慢速升温度有利于提高分辨率，形成多重峰的分离；而快速升温则有利于提高灵敏度（如对于高聚物的玻璃化转变通常要以 10 或 20℃·min^{-1}的升温速率测定）。调制式 DSC 是这两者的巧妙结合，在慢速升温背景的基础上叠加一个正弦式快速升-降温振荡信号，起到在同一个实验中高分辨率与高灵敏度两者兼备的作用。这样测得的原始数据是基线也随之振荡的曲线（见图 2-12），从其轮廓线依次可明显分辨出玻璃化转变、冷结晶和熔融，以及熔融过程的重结晶（在以熔融吸热为主的振荡曲线上，可观察到向上隆起的部分，它标志着重结晶的放热过程）。这种方法比传统的 DSC 给出更多的信息，除总的热流速率曲线外，还同时给出可逆（如玻璃化转变、结晶、熔融）和不可逆部分（如热焓松弛、冷结晶、挥发、热固化和分解等），分别相应于热容（可逆）和动力学（不可逆）组分，这是 MDSC 最突出的特征之一，凭此可以分辨许多相互重叠覆盖而以往无法区分的过程（详见第七章高聚物 MDSC 曲线部分）。

MDSC 使用温度范围（-150~500）℃或室温~725℃，升、降温速率（0.01~10）℃·min^{-1}，温

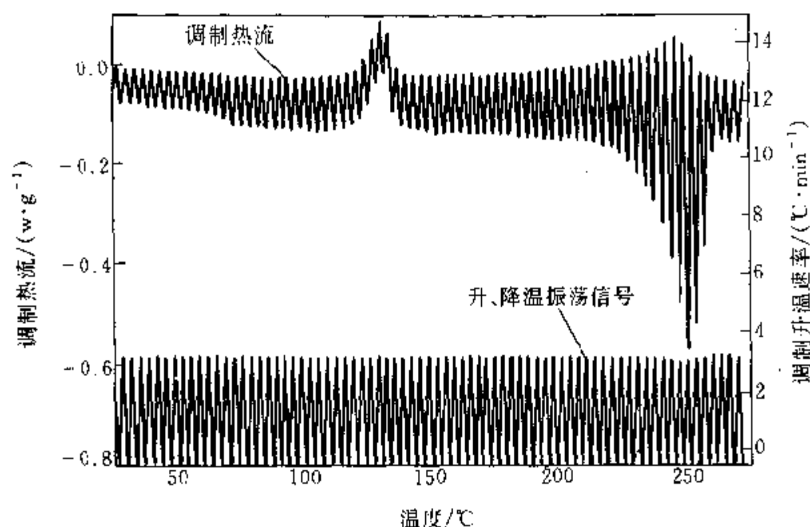


图 2-12　淬火聚酯（PET）MDSC 曲线的原始数据

试样量 5.01mg，氮气、升温速率 2 ℃·min⁻¹，振幅 ±0.5℃，周期 100s

度调制幅度 ±(0.01～10)℃，调制周期(频率)(10～100)s[(0.1～0.01)Hz]。

5. 高灵敏度 DSC（HS-DSC）

一种 HS-DSC 是根据热流式 DSC 设计的。通过如下措施来改善灵敏度：①加大所用的试样量；②采用几组热电堆来测量试样和参比物的温度；③加大散热片的体积，减小温度波动。这种设计的仪器的灵敏度是在 1.0 和 0.4 mW 之间。

Privalov 量热计是绝热式 HS-DSC 的一个例子，图示于图 2-13。加热元件是置于试样和参

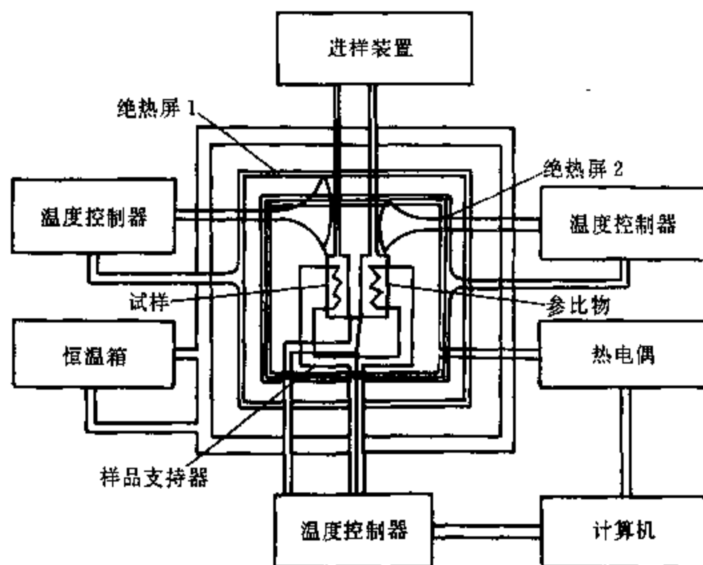


图 2-13　Privalov 绝热 HS-DSC 系统示意图

比物支持器之内，其外依次环设两层绝热屏。提供电功率减小因相变在试样和参比物之间形成的任何温差。HS-DSC 曲线描绘试样热容与程序温度的关系。Privalov HS-DSC 的最高灵敏度是 0.4 mW，能量标定是用提供已知量的电功率，或通过测量纯水或盐缓冲液的热容变化来进行的。

6. 高压 DTA

图 2-14 是商品加压 DTA 的方块图，整个设计是可在最高工作压力 7 MPa 和真空度 1 Pa 下操作。压力室是由围绕 DSC 样品支持器的底部、金属圆筒和顶板几部分构成。气体是通过进气阀从高压气管引入到压力室，示如图 2-14。

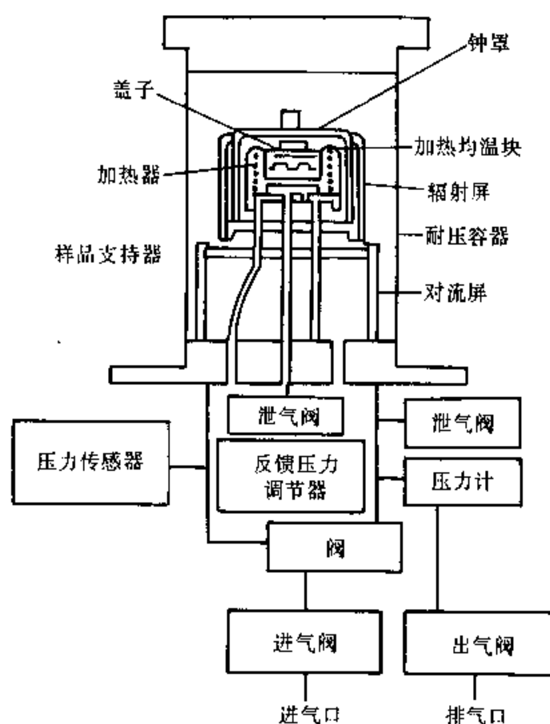


图 2-14 TA 仪器公司商品高压 DTA 仪器的示意图

由 Y Madea 自行组装的高压 DTA 图示于图 2-15。用电磁泵或机械泵来提高样品支持器单元的压力，压力介质是二甲基硅油（最高压力 600 MPa）或煤油（最高压力 1000 MPa），该仪器的温度范围是（230 ~ 670）K，升温速率（1 ~ 5）$K \cdot min^{-1}$。商品高压 DTA 仪器使用惰性气体，最高操作压力 10 MPa。图 2-16 是 Y Madea 用自制仪器测得的聚乙烯在不同压力下的升温 DTA 曲线。

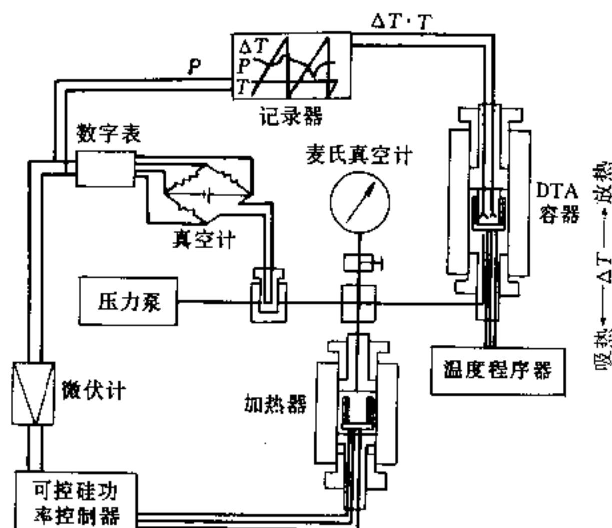


图 2-15 高压 DTA 仪器的示意图

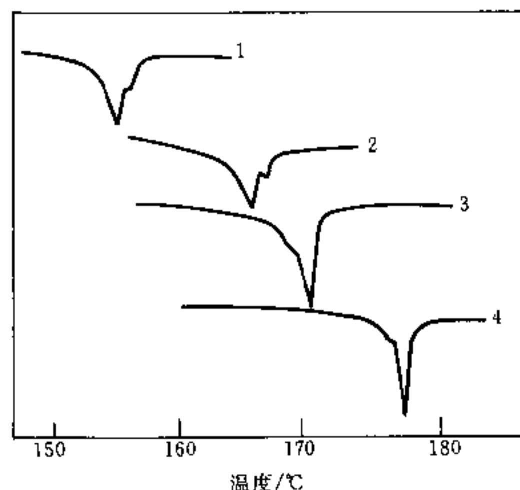


图 2-16 聚乙烯在不同压力的升温 DTA 曲线

1—0.1MPa；2—100MPa；3—200MPa；4—350MPa

7. 低温测量

在40℃以下的温度进行测量须采用冷却装置来冷却样品支持器组件。最常见的冷却装置示于图2-17。图2-17（a）和（b）的致冷剂可以是如下混合物之一（括号中的数字是低温工作限）：（盐）水-碎冰（-12℃）、干冰-丙酮（-30℃）、干冰-甲醇（-30℃）或液氮（-130℃）。(c）采用的致冷剂是液氮。

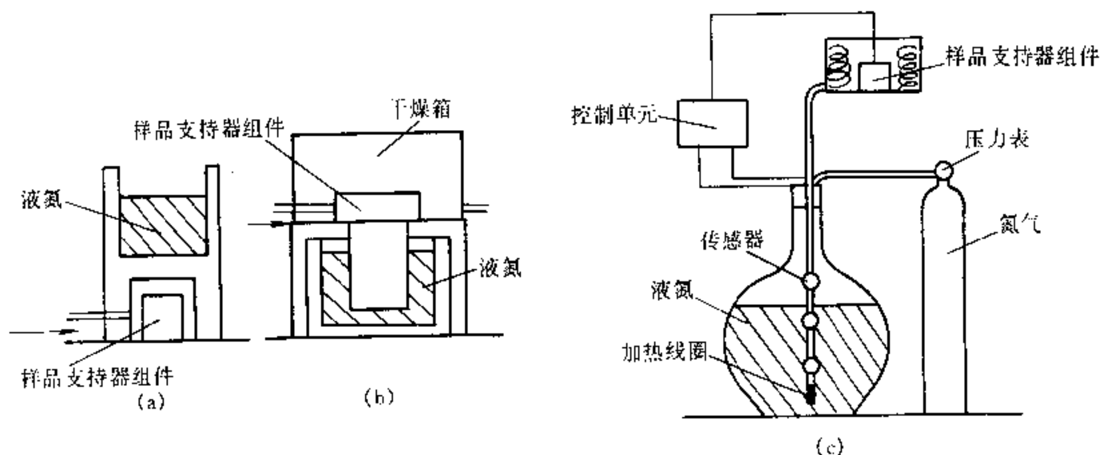


图2-17　DSC冷却装置

三、热机械法

1．热机械分析（TMA）

热机械分析（TMA）是在非振动负荷（应力）下测量物质的形变与温度或时间的关系的一种技术。热膨胀法是测量试样的尺寸变化与温度或时间关系的一种技术（见第二章第二节四）。上述两种技术可使用同一种仪器，是按某一速率对试样升、降温，或在某一固定温度保持恒温。

测量可在各种气氛下进行，包括真空、各种气体和水溶液，试样可以是固体（不仅包括膜，也包括粉末、薄层膜、纤维）、液体和凝胶。用TMA测量线膨胀、压缩、伸长、弯曲、溶胀针入等。

(1）基本结构　TMA一般是由应力产生器、位移检测器、炉子、炉温控制器、温度程序器和温度检测器等组成。在现代热分析系统，样品支持器部分是连接到与TG，DTA，DSC等并用的工作站(如图2-1所示)，典型的TMA结构图示于图2-18。

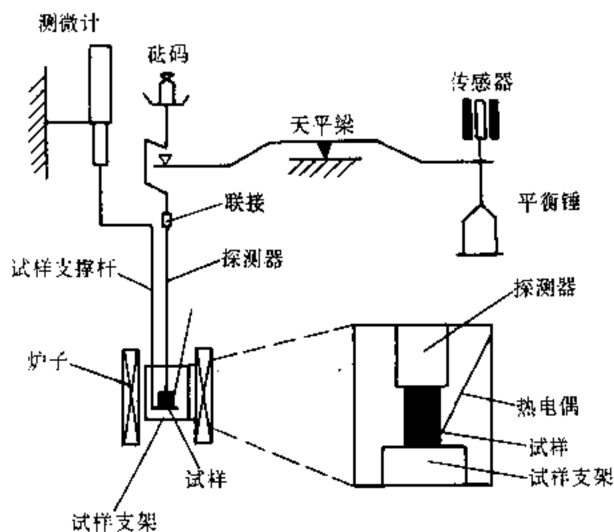


图2-18　真空理工TMA结构示意图

(2）试样探测器　为测量试样在应力或应变下的尺寸变化，使用各种类型的试样探测

器。对于特定应用的 TMA 探测器和形变类型示于图 2-19。

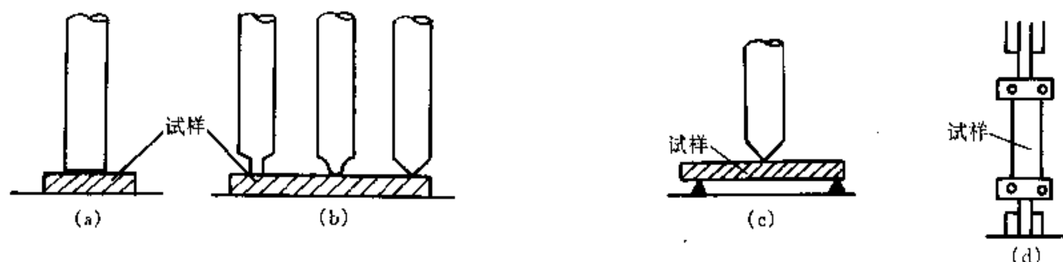


图 2-19 各类 TMA 探测器

(a) 膨胀式；(b) 压缩式；(c) 弯曲式；(d) 拉伸式

(3) 温度和尺寸标定 TMA 的温度和尺寸标定是用纯金属的熔化进行的。

2. 动态热机械分析 (DMA)

(1) 基本表达式 对试样施加频率为 ω 的正弦式交变应力 σ，则产生的应变为 γ，由于高聚物的粘弹特性，应变将滞后于应力，两者间存在一个相位差，即滞后相位角 δ。这些量可以用式 (2-1) 和式 (2-2) 表示。

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \tag{2-1}$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \tag{2-2}$$

式中 σ_0 和 γ_0 分别表示应力和应变的最大振幅。

对于动态测量常将动态模量 $E^*(\omega)$ 描写为如式 (2-3) 的复数形式：

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \tag{2-3}$$

式中 $E'(\omega)$ 和 $E''(\omega)$ 分别是动态储能模量和动态损耗模量。相角 δ 用式 (2-4) 计算：

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \tag{2-4}$$

(2) 仪器 按所施加的应力 $\sigma(t)$（即弯曲、拉伸、扭转等）的差别来分类的，施以振动弯曲力的商品 DMA 的方块图示于图 2-20。

(3) DMA 曲线和转变图 表示聚乙烯醇在某一范围频率 ω 的 E'，E''和 δ 与温度关系的 DMA 曲线示于图 2-21。该技术特别适于研究聚合物的玻璃化转变、侧链或主链运动和局部松弛，需事先制成合适尺寸的聚合物试样供测试用。可观察到 DMA 曲线与 ω 关系的 $\tan\delta$ 图随温度变化的某一特征（峰、转折、肩），由这些特征点的温度随频率的变化可绘制转变图（$\lg\omega \sim 1/T$ 图）。如果转变图的各点呈直线，则可按 Arrhenius 关系式计算此种转变的活化能。如各点呈非线性，便可用 Williams-Landel-Ferry (WLF) 方程计算特征参数。由图 2-21 数据绘制的聚乙烯醇的转变图示于图 2-22。这时用 Arrheniu 关系式可以计算 α（晶

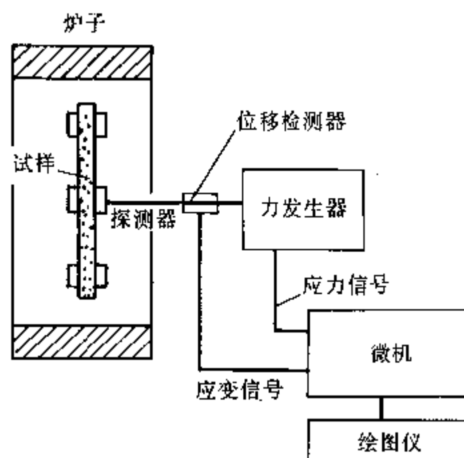


图 2-20 施加弯曲力的 DMA 方块图

区运动)、β（玻璃化转变）和 γ（局部松弛）转变的活化能。各种聚合物的转变图示于第二篇第七章。

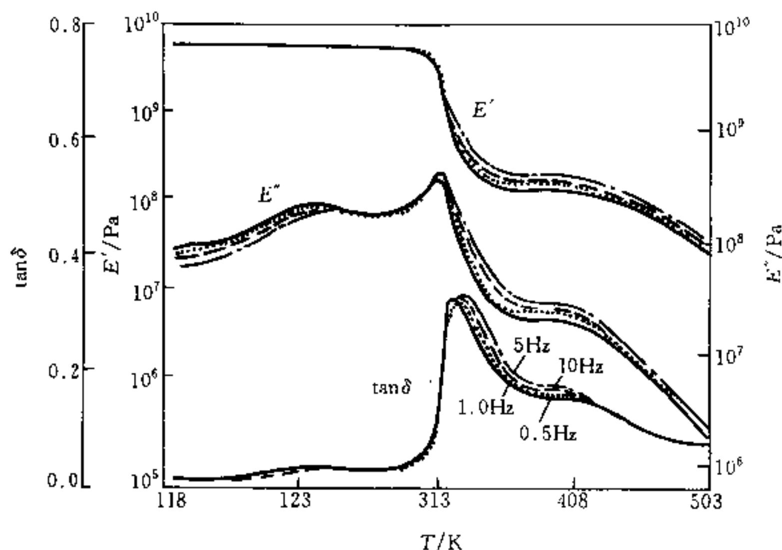


图 2-21 聚乙烯醇的 DMA 曲线

频率 (Hz)：—，0.5；⋯⋯，1.0；----，5；—·—10

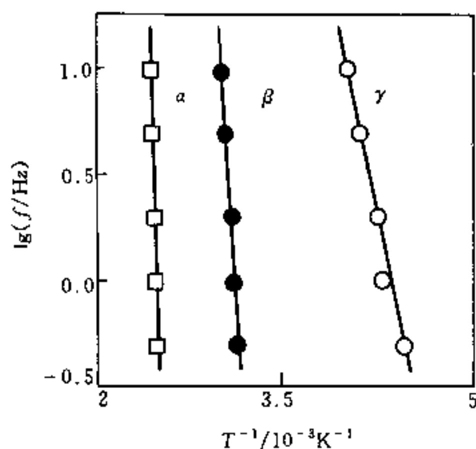


图 2-22 聚乙烯醇的转变图

四、热膨胀法

以往的膨胀法通常是测量试样体积与温度的关系，由各自的科研人员设计和制造玻璃毛细管膨胀计，以水银为填充介质。在体膨胀实验中不再使用水银。膨胀计不像以前那样广泛使用，部分原因就是找不到可替代的填充剂，大部为 TMA 所取代，用 TMA 测定的是线膨胀系数，而非试样体积随温度的变化（见第六章第一节）。

可用示如图 2-23 的仪器测量线膨胀系数的精确数值，测量的温度范围从（ – 17 ~

1000)℃，试样尺寸 φ (8～10) × (50～55) mm，可检测的尺寸变化范围 ±1μm～ ±2500μm。

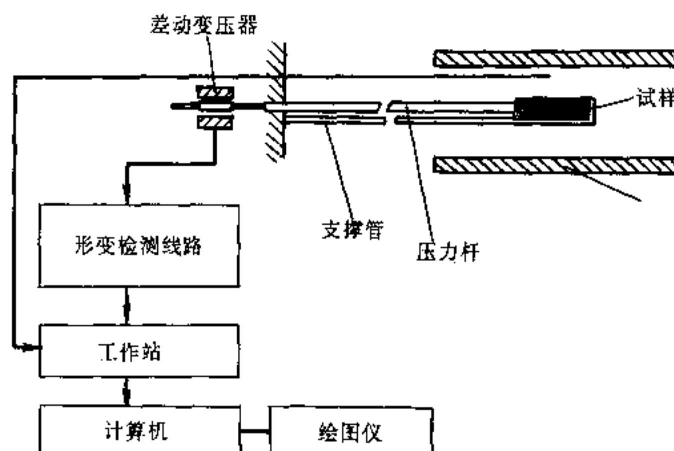


图 2-23 真空理工差动变压器式线膨胀系数测量仪

第三节 光学、电学、声学热分析法

一、交变量热法 (ACC)

1. 仪器

交变量热法（Alternating Current Calorimetry，ACC）是测量试样交变受热而产生的交变温度变化，可由此确定材料的热容。假定在加热过程热不从试样耗散，在固定的光强和频率下由式 (2-5) 给出试样的交变温度。

$$T_{ac} = (Q/i\omega C_p)\exp(i\omega t) \quad (2\text{-}5)$$

式中 C_p 是试样热容，$Q\exp(i\omega t)$是热流和 ω 为角频率。

AC 量热计的方块图如图 2-24。用一个可变频的光束继续器来调制白色光源的输出，以便产生照射试样一个表面的方波，而在试样的另一面用热电偶测量波动的交变温度。由于锁定放大器在设计上的不断改进，可在低频工作，使得 ACC 可应用到包括聚合物在内的各个方面材料的测量。

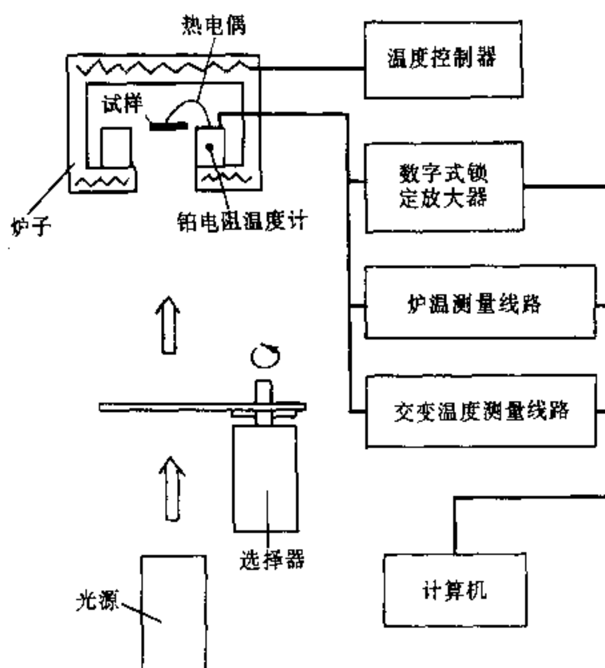


图 2-24 真空理工 ACC 方块图

2. 测量

工作温度范围一般是(100～1000)K，试样面积(30～50)mm^2，厚度(0.01～0.3)mm，温度分辨率 $T<770K$ 为 ±0.0025K，$T>$

770K 时为 ±0.025K。用干燥的惰性气体通过样品支持器，用直径为 0.002mm 的镍铝-铬镍或铬镍-镰铜热电偶作为金属试样的载体。当测量有机物时，首先将试样溶于有机溶剂中，再涂覆到薄金属载体（不锈钢薄片）上，然后置于真空烘箱中使试样干燥。这时热电偶是固定到金属载体上。聚合物的 C_p 测量精度是绝对值 ±2%。将石墨细粉溶胶涂覆到聚合物的光照面上，确保照射光的完全吸收。

二、热释电流测量（TSC）

当对平板绝缘体（如聚合物膜）施加高压电场，则其中的陷阱电子、可移动离子和永久偶极易于被极化，通过短路可使这种极化消失，并可通过提高温度加速这个过程。可选某一极化温度 T_p 在一恒定电场 E_p 使平板绝缘体极化并降温冷冻，然后在升温过程可测得电流谱，这种分析称作热释电流（TSC），或称热电流、热去极电流。本来 TSC 是用于测量无机化合物，如半导体、玻璃和碱金属卤化物的电荷解陷。

聚合物的 TSC 谱可呈现与结构转变有关的几个峰，即使只有皮安级的电流，因此作为聚合物的分析手段，TSC 是一种很有效的灵敏方法。近 25 年，TSC 分析被应用于共聚物、聚合物共混物、复合材料等聚合物的分子松弛过程的研究。聚合物的 TSC 对添加剂、掺杂物、增塑剂、水和其他小分子量有机物同样是灵敏的。

1. 仪器

图 2-25 表示 TSC 测量有代表性的实验设备，是由直流电源、灵敏电流计、程序温度控制器、记录器和试样池构成的。由于需施加均匀的电场，标准试样务必是平板状的。

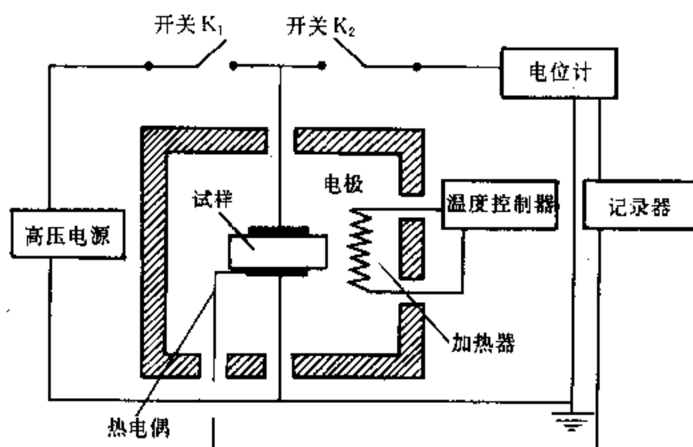


图 2-25 TSC 仪器方块图

2. 实验步骤

TSC 有代表性的实验步骤如下：

① 将成型为平膜状的聚合物试样置于两金属电极之间，然后升温到聚合物主转变温度以上，这就是所定义的极化温度 T_p；

② 施加高压电场 E_p，在温度 T_p 极化某一选定时间 t_p，然后降到转变业已完成的温度 T_0；

③ 取消外界电场，将电流计接到试样两侧测量电池；

④ 以某一恒定的速率（通常是 $10K\cdot min^{-1}$）加热试样，观测去极电流与温度的关系。

对聚合物来说，由于去极化速率与高分子固有运动的松弛时间有关，因而 TSC 峰温相应于聚合物结构的分子可移动性。

3．热脉冲

当分析 TSC 曲线形状时，一般是假定为单一的松弛过程，由 TSC 曲线的起始倾斜按 Arrheniu 关系式来确定活化能。不过，不应认定聚合物复杂的 TSC 曲线为单一的松弛过程。为将这些曲线分峰为个别的松弛峰，采用一种“热脉冲”（“thermal sampling”）的办法，温度和施加电场图示于图 2-26，并与标准 TSC 法做对比。试样在温度 T_p 极化时间 t_p（约 5min），冷却到选定的去极温度 T_p'，一般比 T_p 低 5K。然后解除 E_p，并在无极化电场下保温与极化的相同时间，淬火到更低温度后，再加热试样，观测 TSC。改变 T_p，重复上述步骤，于是可测得一系列如图 2-26 所描述的各自的峰。如果极化过程具有松弛时间分布，应用这种热脉冲技术可从实验上获得松弛谱。

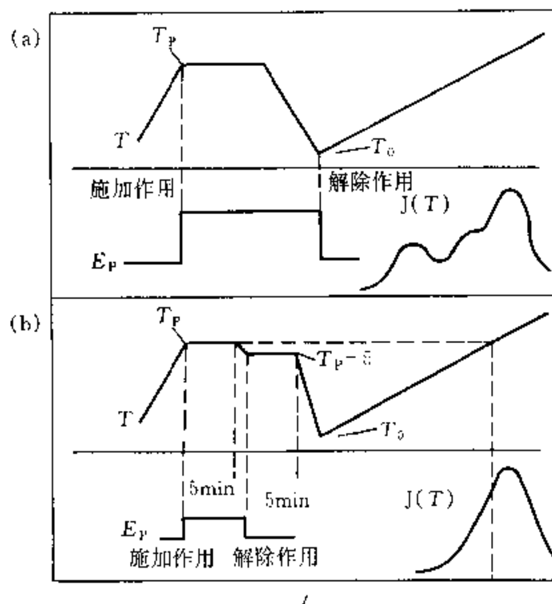


图 2-26　热脉冲法的温度与施加的电场图

三、热释光（TL）

1．原理

如同 TSC 方法，用热释光确定包括聚合物在内的绝缘体的被捕获电子的能级深度是研究高分子链动态的一种有力的工具。Partridge[3]对 TL 前期在高分子科学方面的应用做了详细的综述。

绝缘体受高能射线，如 UV 射线、X-射线、γ-线等辐照后，以某一恒定的速率升温便可测得典型的 TL 辉光曲线。某些电子在射线作用下跃迁到导带，在其被陷阱重新捕获的状态下升温时，获得和陷阱深度相当的热能的电子跳到导带，经历若干个过程和空穴再结合，以光的形式放出能量。

2．氧化发光

聚合物在提高温度时因氧化而发光，也就是说当聚合物在空气或氧气中高温加热，观测因其氧化而产生的光发射与温度的关系。这个现象称作氧化发光（Oxyluminescence，OL）。OL 曲线可归因于高分子的裂解，因而发光量通常是随升高温度而增强。

3．仪器和试样

TL 仪器示于图 2-27，仪器的主要部分是由装在暗箱中作为高灵敏光检测器的光电倍增管、控制等速升温的试样池等组成。升温速率一般是（5～10）$K\cdot min^{-1}$，测定升温速率依赖性的实验除外。例如，在 30kV 和 50mA 条件下，用铜管产生的 X-射线进行辐照来激发试样。为测得可靠、重复的结果，已辐照的试样应在暗处低温冷藏、待测。

4．测量

一般试样是成型为厚约 0.1mm 的圆片，利用干冰或液氮在低温辐照。即使试样未能成

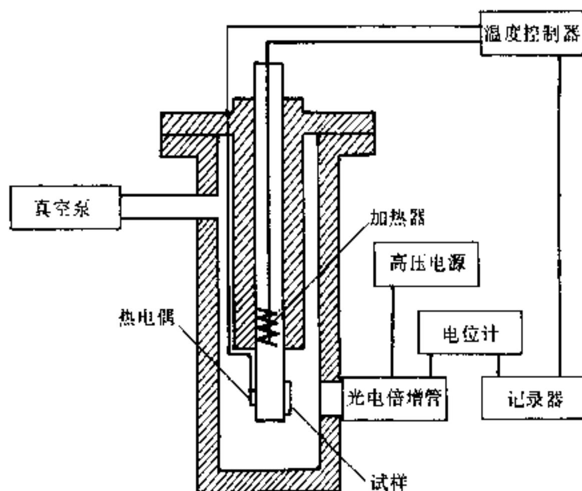


图 2-27　TL 仪器的方块图

型为圆盘状，可以任何形状、如粉状、纤维或小的切片均可测量。除非研究氧化效应，所有实验均在氮气或减压下进行。可采用通过滤光片的一系列频带来测量发射的光谱分布。

5．TL 辉光曲线

TL 辉光曲线的样式（形状和强度）随反映聚合物分子高级结构的特征而变，辉光曲线的热释光峰归因于每个试样的分子松弛。

四、热扩散的温度波分析（TWA）测量

对于观测在松弛区复杂的物理性质温度调制技术有其优越性，温度波方法是测量材料热扩散的一种非稳态方法。

作用在薄板状试样正面的温度波通过试样的厚度方向，依试样的热扩散率、厚度和作用频率而出现温度波的滞后和振幅的衰减，通过分析测得的温度波行为与频率的关系而得到热扩散率值。用温度波分析（Temperature Wave Analysis，TWA）可在很宽的温度范围（包括熔融、结晶和玻璃化转变温度）连续测量热扩散率与温度的关系。

1．原理[4]

图 2-28 表示试样膜及其与基底在 $x=0$ 和 $x=d$ 处接触的示意图。

假定热流仅出现在厚度方向，基底是近似无限的，则在无限远的距离上获得温度波动。当与热扩散路程相比试样厚度是更加延迟的，则在试样两基底间温度波的相位移 $\Delta\theta$ 可表示如下式：

$$\Delta\theta=(\pi f/\alpha)^{1/2}\cdot d-(\pi/4) \tag{2-6}$$

从式 2-6，$\Delta\theta$ 对 $f^{1/2}$ 作图便可得一直线关系，式中 f 是频率。如用其他方法确定试样厚度，便可从直线斜率计算热扩散率值。

进而可利用温度波的频率将式（2-6）改写成式（2-7）。

$$\alpha=\pi f\ \{d/\ (\Delta\theta+\pi/4)\}^2 \tag{2-7}$$

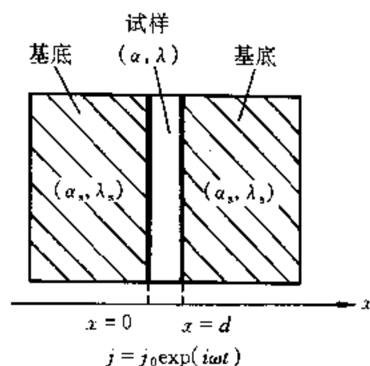


图 2-28　试样膜和基底的示意图
α，α_s 是试样和基底的热扩散率；
λ，λ_s 是试样和基底的热导率

由在某一恒定频率下测得的 $\Delta\theta$ 值，从方程确定 α。当试样温度是以恒定升、降温速率扫描时，就可以直接得到 α 与温度的关系，实验须在谨慎的条件下进行。

2．仪器

TWA 系统的示意图如图 2-29（a）所示，喷涂的薄金层是温度波发生器，检测用电阻传感器放大如图 2-29（b）所示，当一个正弦波提供给加热器，则在试样的正面产生温度波，并传输通过试样。输入温度波的幅度是根据试样条件，它的厚度和热导率来选定的，一般的

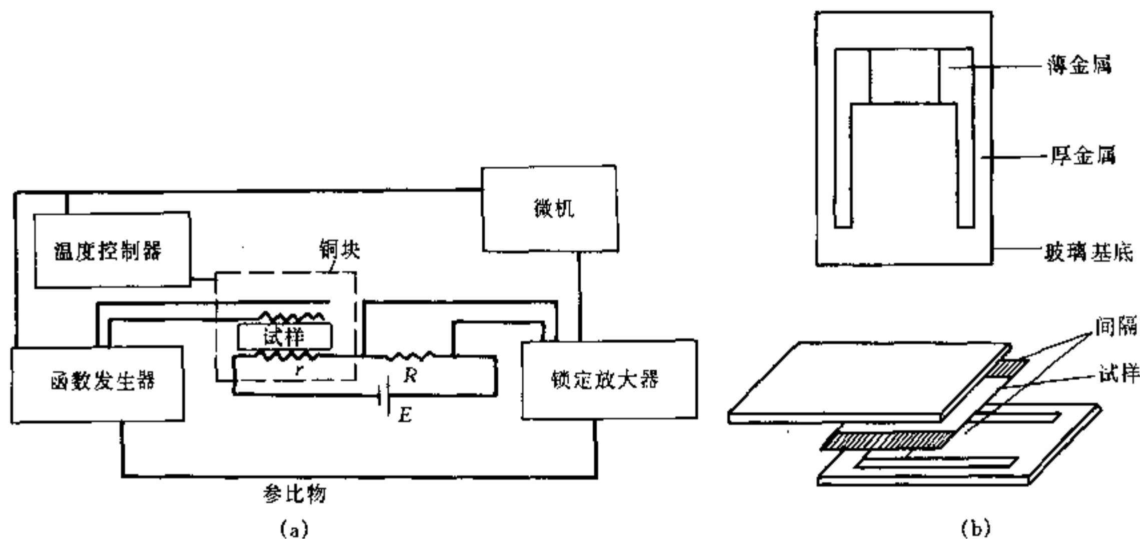


图 2-29 TWA 系统示意图的方块图（a）和温度波与检测用电阻传感器的放大图（b）

温度变动在试样正面是控制在 0.5K 以内，而背面的温度变动约为 0.001K。背面的温度变动是由传感器的电阻改变来检测的，电阻变化的交流成分是用锁定放大器放大，并分析。

3．试样

本法对试样厚度、宽窄、以及电极尺寸和形状并无严格限制，一般是将尺寸为 5mm × 10mm 厚度（10～100）μm 的膜状试样置于两块玻璃平板载片间，在载片上喷涂 1mm × 4mm 的金作为传感器和加热器，用垫片保持试样的厚度，防止在测量时试样的收缩和变形。

4．测量

热电偶插入在热台上与试样处于对称位置的参比池中，为精确测定热扩散率，热台温度须保持恒定，测量相位移与频率的关系。对 TWA 来说，是在 $0.1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 到 $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的范围以恒定的速率进行温度扫描。以合成蓝宝石薄片作为参考物来核对热扩散率的数值。

用这种 TWA 技术可以恒定的扫描速率在很宽的温度范围（包括聚合物的相转变区）测得热扩散率，而温度波的频率范围可在（1～5）Hz 的范围选择。由温度波相滞后和幅度衰减的变化可清楚测得试样的玻璃化转变、一级转变和冷结晶。

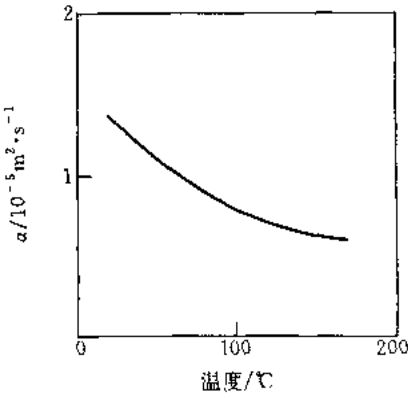


图 2-30 合成蓝宝石片的 TWA 曲线

5．TWA 曲线

图 2-30 表示合成蓝宝石片的 α 与温度的关系，其值随温度的升高而单调下降，在 25℃的 α 值与文献值十分符合。这表明在直到 2kHz 的实验频率范围，传感器或总的测量系统的时间常数是足够短的。

第四节　热分析与其他分析方法的联用

热分析仪器可与其他一些分析仪器联用，以便同时测得几种物理性质，表2-2列出了最常见的联用分析仪器。

一、热显微镜法

热显微镜法是试样在程序控温下对试样同时进行表征的一种光学方法。只是表面结构的改变，很少产生可用DSC检测的足够大的焓变，但表面的反射光强（Reflected Light Intensity，RLI）却可产生大的变化。DSC-RLI联用仪示于图2-31（a），（b），光源可以是白炽灯或激光。测量透射光强（Transmitted Light Intensity，TLI）更易与DSC数据联系起来，因为TLI是反映整块试样对照射光的效应［图2-31（b）］。该法虽仅限于透明材料，仍广泛用于研究液晶的成核、增长动力学和高级结构。由于设计制约，DSC-TLI联用仪的测焓灵敏度比DSC-RLI低，甚至比通用DSC仪器的灵敏度还低些。

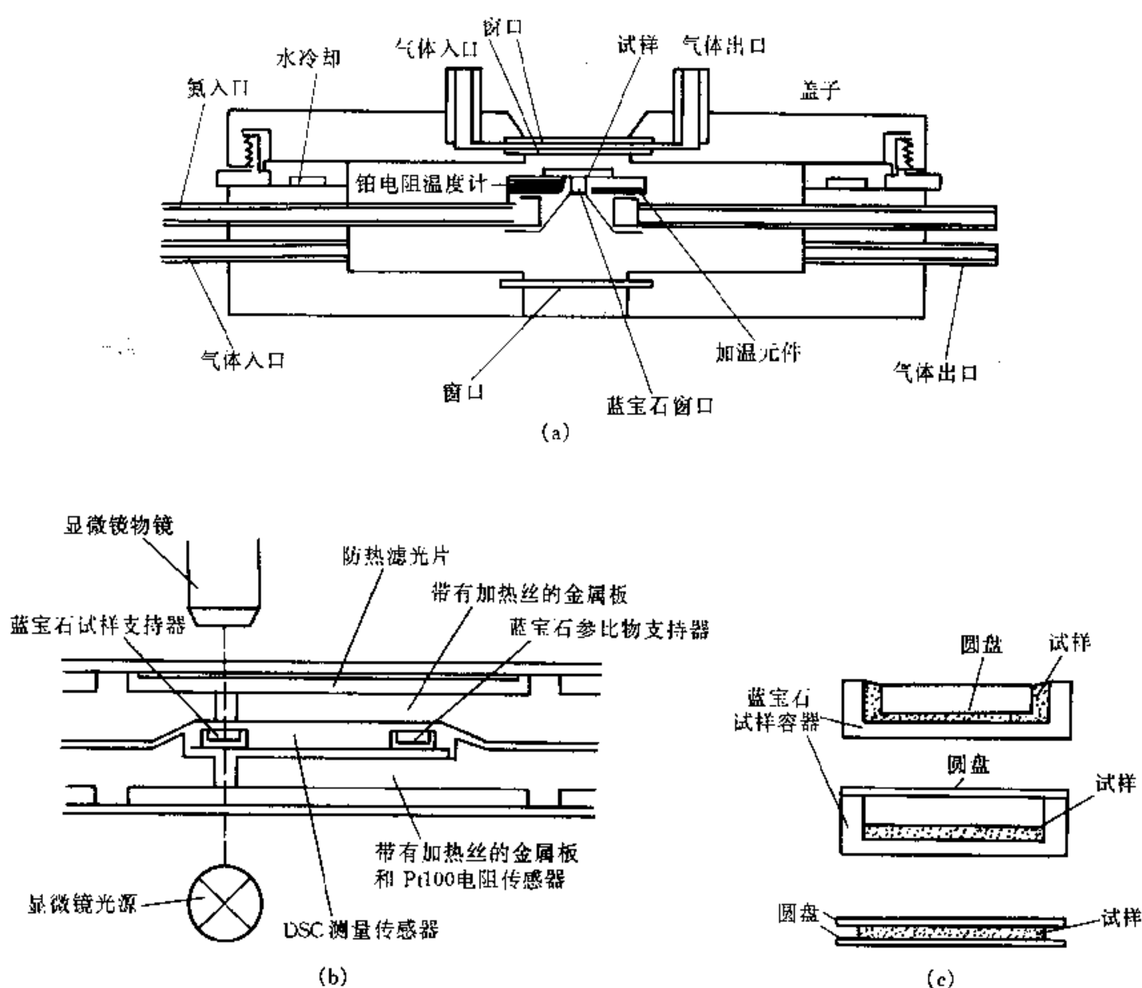


图2-31　日本High-Tec透射电镜的主体部分（a），Mettler-Toledo DSC-透射电镜联用仪（b）及其蓝宝石试样支持器（c）

热显微镜法可用于研究固相转变、熔融、液体结晶、凝胶向液晶的转变、分解、表面氧

化、溶胀、收缩、表面熔化、银纹、气泡、颜色的变化和织构的改变。

二、X-射线衍射-DSC

现有的X-射线衍射-DSC联用仪包括很宽的X-射线散射角范围（同步轨道发射 Synchroton Orbital Radiation，SOR：$0.05° < 2\theta < 0.5°$；小角X-射线散射SAXS：$0.25° < 2\theta < 10°$；广角X-射线衍射WAXD：$5° < 2\theta < 70°$）。在此范围内可研究尺寸从0.1到500nm的结构特征。X-射线-DSC分析的试样皿是由对X-射线高度透明、低扩散散射几乎无Bragg反射的材料制成，诸如铝、石墨或一氮化硼。

由于在SOR实验中X-射线的高通量，进行时间分辨X-射线分析是可能的。不过这时必须注意避免辐射引起的试样分解。

三、逸出气分析（EGA）

逸出气分析（EGA）是试样在程序控温下测量其挥发产物的性质与量的一种技术（见第一章表1-1）。EGA从根本上讲就是如何对逸出气进行检测，其中质谱（MS）和傅立叶变换红外光谱（FTIR）就是连续跟踪送入的气体组成与时间或温度的关系。气相色谱（GC）是一个间歇取样技术的例子，每隔一定时间或温度间隔收集一部分气样，随后进行分析。热分析与EGD，EGA可实现如图2-32所示的各种联用。

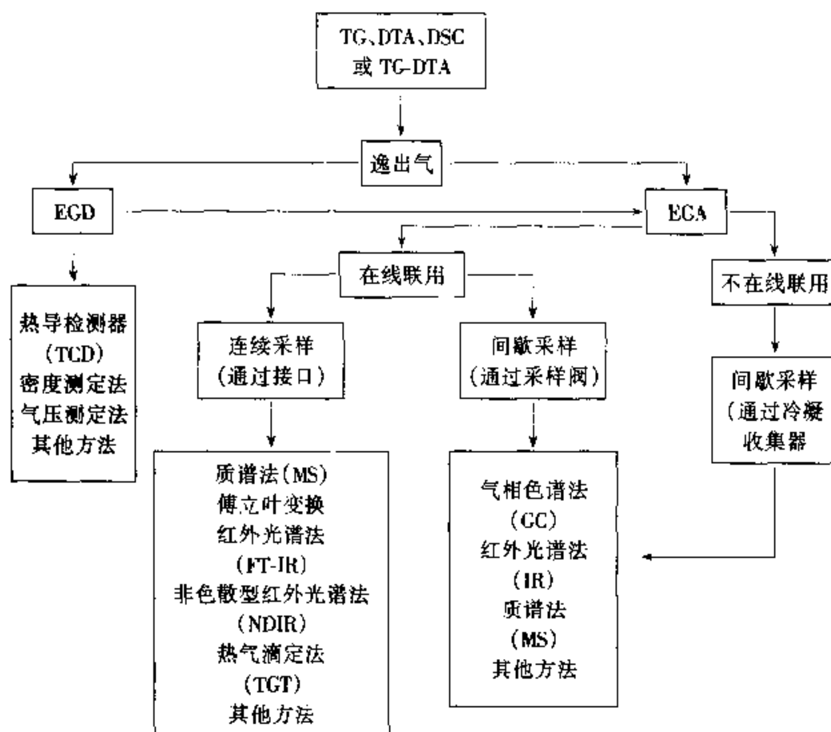


图2-32 TA-EGD-EGA联用的各种分析流程

（一）DTA（DSC）-EGD联用热分析仪

DTA（DSC）-EGD联用热分析仪的原理流程如图2-33所示[5]。对照DTA曲线上物理变化，如熔融，结晶，晶相转变等的吸热或放热效应无气体逸出，此时进入TCD检测臂与TCD参

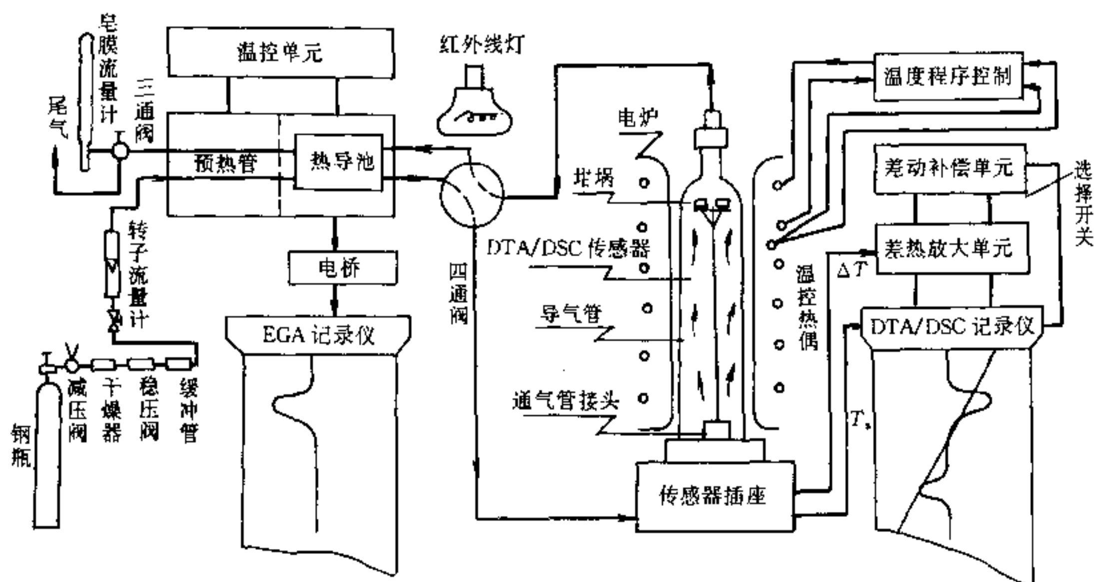


图 2-33　DTA（DSC）-EGD 联同热分析仪的原理流程图

比臂中的载气完全一致，EGD 曲线呈平滑基线。当试样发生化学反应（如分解、化合、氧化、还原）时，有气体逸出，试样侧载气的组成发生变化，TCD 两臂不一致，电桥失去平衡，产生与 DTA 曲线相应的峰。

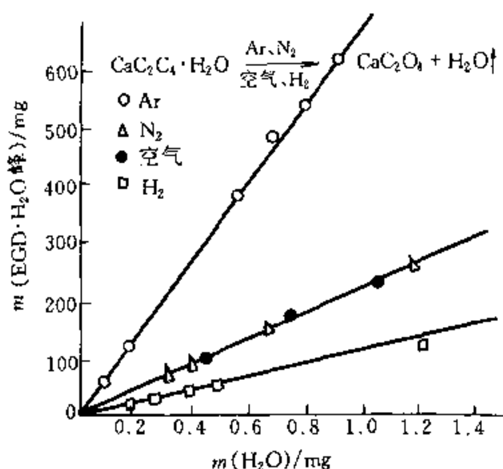


图 2-34　EGD-H_2O 峰标定线

注：DTA ± 100μV；

升温速率：20℃·min⁻¹；载气：20 ml·min⁻¹；

EGD/TCD：桥流 100 mA、池温 115℃

逸出气的定量方法：若测定条件（载气及其流量、TCD 的桥流和池温等）相同，TCD 输出信号的大小和方向仅与载气中所携带组分的热导性质和浓度有关，而与源于何种试样无关。这样就可用不同量的已知分解组分与其 EGD 峰面积（以剪纸质量表示）的线性关系作出某组分的 EGD 标定线，然后对试样在热分解过程中释放出同样的组分进行精确定量。此种定量方法简称为 QEGD 法。例如，用不同量的 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 为标样，可分别得到热导率不同的 Ar、N_2、空气和 H_2 等载气的 EGD-H_2O 峰标定线，见图 2-34。

有了 EGD-H_2O 峰标定线，就可在 DTA-EGD 联用热分析装置上对在热分解反应中能逸出 H_2O 的任何物质进行 EGD 的定量。图 2-34 中对含结晶水的不同盐类和含羟基水的各种氢氧化合物，在不同载气下进行测试、实验结果的相对误差绝大部分在 ± 10% 以内[6]。

同样可作出图 2-35 和图 2-36 的 EGD-CO 峰标定线和 EGD-CO_2 峰的标定线，对释放出 CO 或 CO_2 的物质进行 QEGD 的定量测定。

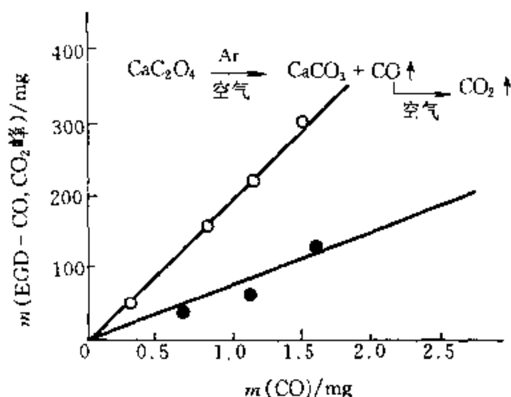


图 2-35 EGD-CO 峰标定线

○—Ar 气；●—空气

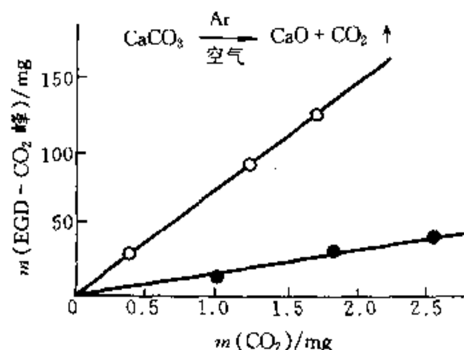


图 2-36 EGD-CO_2 峰标定线

○—Ar 气；●—空气

（二）TG-DTA-气相色谱（GC）

选择合适的填充柱材料可以分离气体组分，并预先鉴定。为避免对低沸点组分的分辨率差，选择合适的柱温是重要的。使热天平脱离开色谱的压力波动是连接 TG-GC 仪器所遇到的最大困难（图 2-37）。

图 2-38 为自制双流路[7]，双 TCD 检测系统和串联色谱柱的 DTA-EGD-GC 在线联用热分析仪。

试样分解时，EGD 曲线跟踪 DTA 曲线演变，在 R_1 和 R_2 记录仪上呈现对应的峰形曲线。如欲分析某个温度的逸出气，可立即旋转六通阀采样器（使由 A 状态转为 B 状态，见图 2-38 中采样器），截取该反应温度下的逸出气进行 GC 追踪分析。在此过程中，EGD 曲线持续跟踪 DTA 曲线的同时，在记录仪 R_2 上将出现 GC 谱图。若准备截取下一个反应温度的逸出气，可反旋六通阀（使采样器恢复为 A 状态）。这样就可在线间歇多次地截取不同反应温度下的逸出气进行 GC 的组成分析，在测得 DTA-EGD 曲线的同时，观测到逸出气随温度的变化。

由于在整机流程设计上采用的是 DTA 与 GC 在线联用技术，而不是“脱机”（或称不在线）联用技术，并增设了第二个热导检测（TCD_2）系统，这样不仅省去了冷凝收集器和 GC 进样器，而且避免了反应逸出气被沾污或发生两次反应的可能性。从而提高了分析精度和可靠性，缩短了分析时间。

为扩大使用温度范围，于 1986 年用上海天平仪器厂生产的 CRY-1 型中温差热分析仪取代了常温型 CDR-1 型差动热分析仪，经改建为一台使用温度可达 1100℃的 DTA-EGD-GC 在线联用热分析仪。

所建联用装置只需要毫克级的微量样品，于同一时间内经一次测试就可同时取得 DTA-T-EGD-GC 4 方面的曲线和信息，这对判别热效应性质，揭示固体热分解反应历程、追踪反应逸出气组成的演变规律，和为探讨气-固相热反应机理等方面的基础理论研究，提供了一个微量、精确、快速的实验手段。

（三）微机化 DTA-EGD-GC 在线联用热分析仪

自制微机化 DTA-EGD-GC 在线联用热分析仪的整机原理流程如图 2-39 所示[8]。

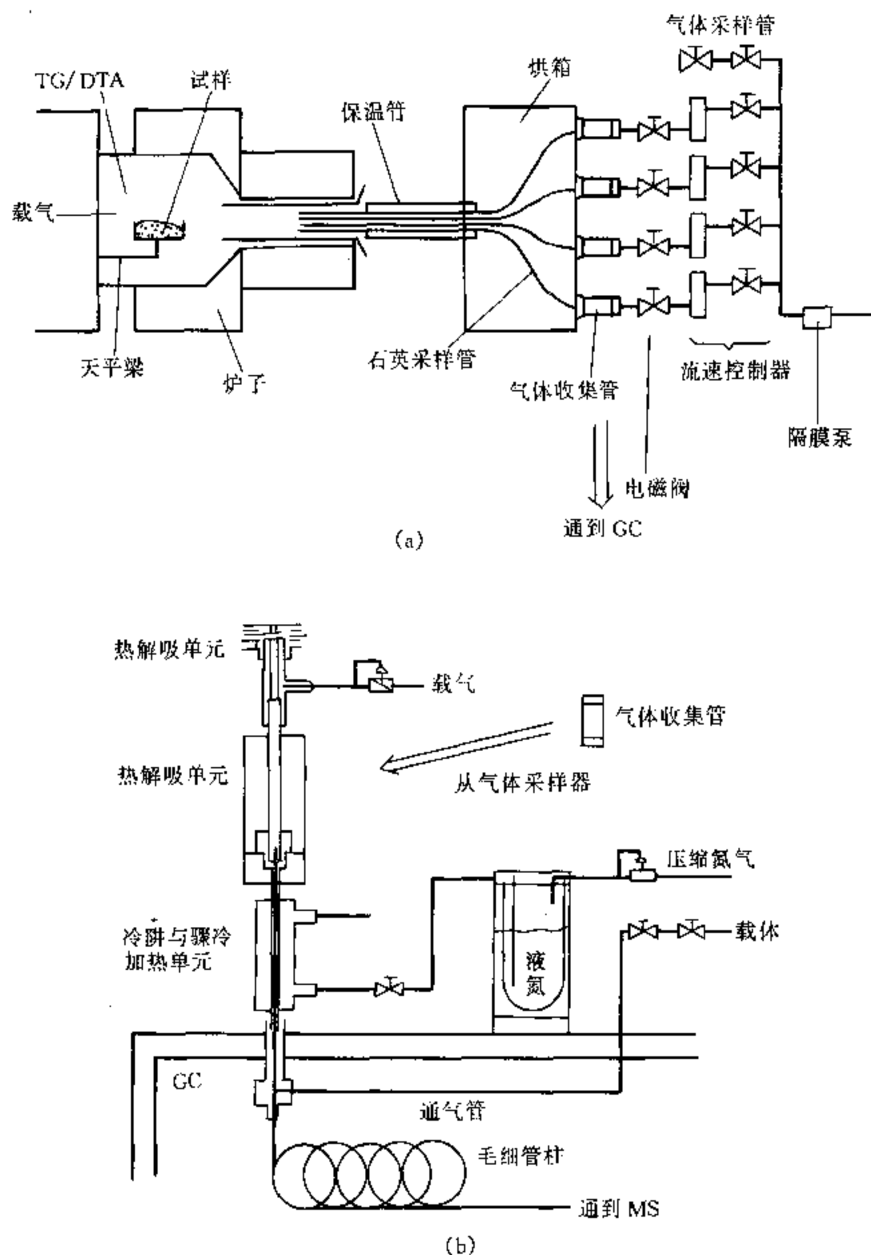


图 2-37 精工和 GL Sciences TG-DTA-GC 的示意总图

(a) 从 TC/DTA 的采样系统；(b) 由采样到 GC 或 MS

主机有 11 种功能，由 8 个电磁阀控制气路的通断，可供选用的气源有（A)、(B)、(C) 及混合气（A-C)，（B-C）5 种，具有单柱（TCD）双效的功能，既可做 DTA-EGD 又可做 DTA-GC 的测试。DTA 采用微机程序温度控制；凡逸出气经过的电磁阀和采样器均采取保温措施；来自 DTA 的信息 ΔT 和 T、逸出气 EGD 和 GC 的信息，经多路数据采集后，在 CRT 上进行实时显示并存盘。数据采完后，由屏幕提供“菜单”，经选择后微机进行自动处理，处理结果由绘图仪绘出标有特征点的有关曲线、数据和表格。

微机数据处理主要有数据多路采集和实时显示、DTA 与 EGD 联同处理、GC 和 DTA 的数

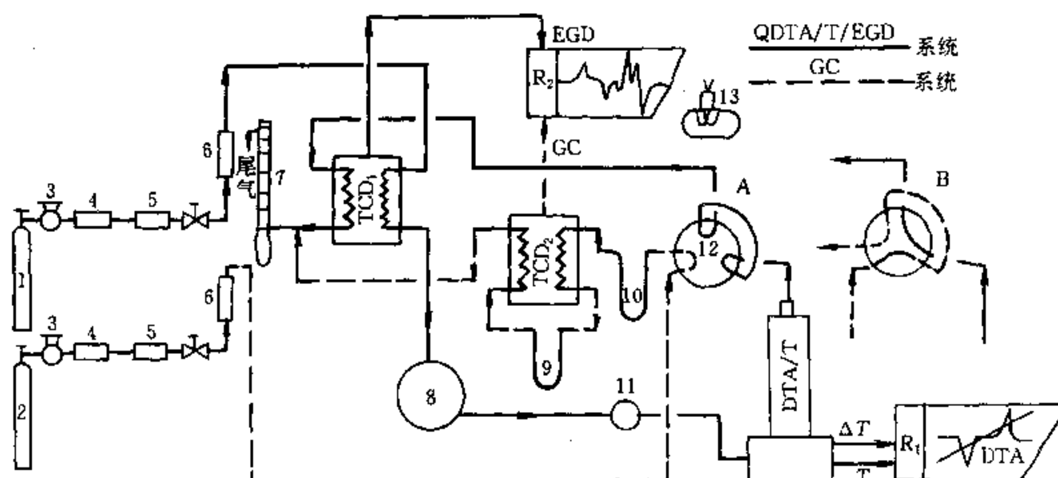


图 2-38　QDTA-T-EGD-GC 在线联用装置原理流程图

1—反应气或惰性气钢瓶；2—载气钢瓶；3—减压阀；4—干燥器；5—稳压阀；6—转子流量计；7—皂膜流量计；8—六通阀；9—5A 分子筛；10—401 柱；11—气化器；12—取样器；13—红外线灯

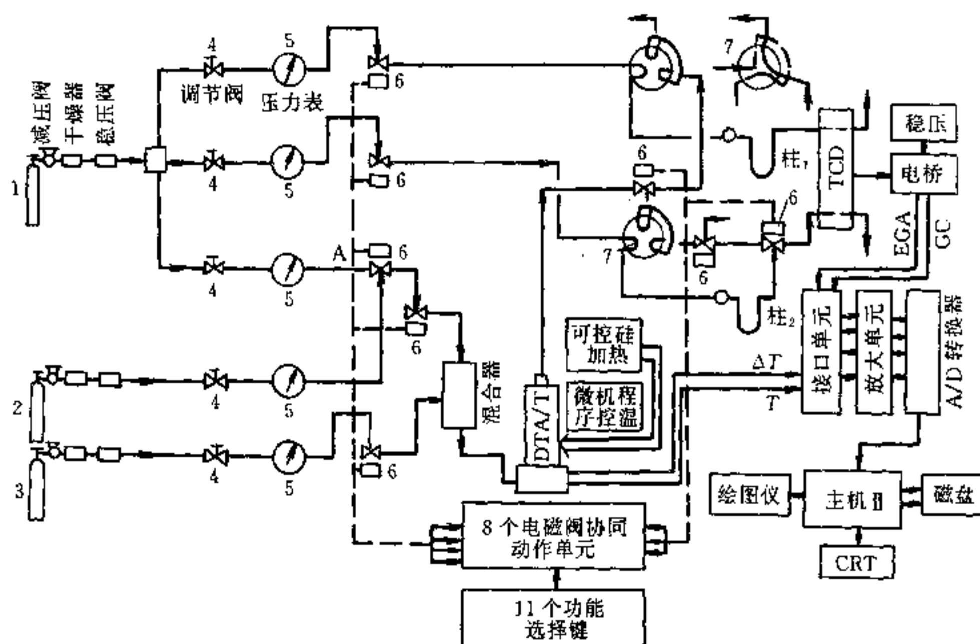


图 2-39　微机化 DTA-EGD-GC 在线联用装置整机原理流程图

1—载气钢瓶（A）；2，3—惰性气体（B）和反应性气体钢瓶（C）；4—调节阀；5—压力表；6—电磁阀；7—六通阀采样器；柱 1—401 有机载体；柱 2—5A 分子筛

据处理等功能。

图 2-40 为微机指令下，从绘图仪上输出的 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 在 Ar 气下测得的 DTA-EGD 联用曲线。图中的 DTA 曲线上 3 个吸热峰几乎同步地与 EGD 曲线上 3 个峰相对应。

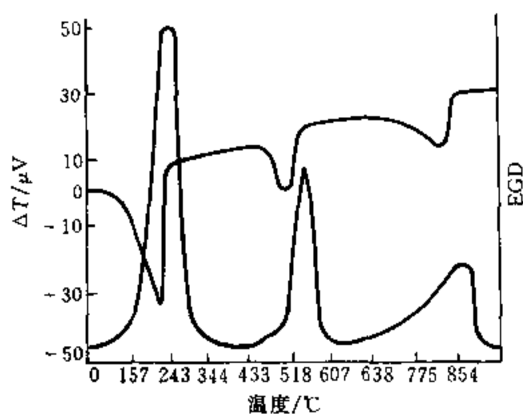


图 2-40 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$
（在 Ar 气下的）DTA-EGD 联用曲线

图 2-41 为相应于 DTA 曲线上 3 个吸热峰进行多次采样分析得到的各温度下的 GC 谱图。依据 GC 谱图上的保留时间（分）便可对色谱峰成分定性。在图 2-40 的 DTA 曲线第 1 吸热峰（197℃）处截取的气样在图 2-41（a）上色谱峰表明含有大量 H_2O，其保留时间为 0.84min；第 2 吸热峰 444、472、502、575℃处截取的 4 个气样均含有 CO，其保留时间为 0.48、0.49min；第 3 吸热峰 744、803、828℃处截取的气样均含有 CO_2，其保留时间为 0.55、0.56min，如图 2-41（f）~（h）所示。

在图 2-40 的第 2 个吸热峰区域内取样所测得的 4 个色谱峰，如图 2-41 中（b）~（e）所示，基本上是带肩峰，此带肩峰中除含有 CO 外，还含有 CO_2，这是 CO 的歧化反应所致。实验证明，把色谱柱稍加长后，即可把贴近的 CO 与 CO_2 分开，如图 2-41（i）所示。

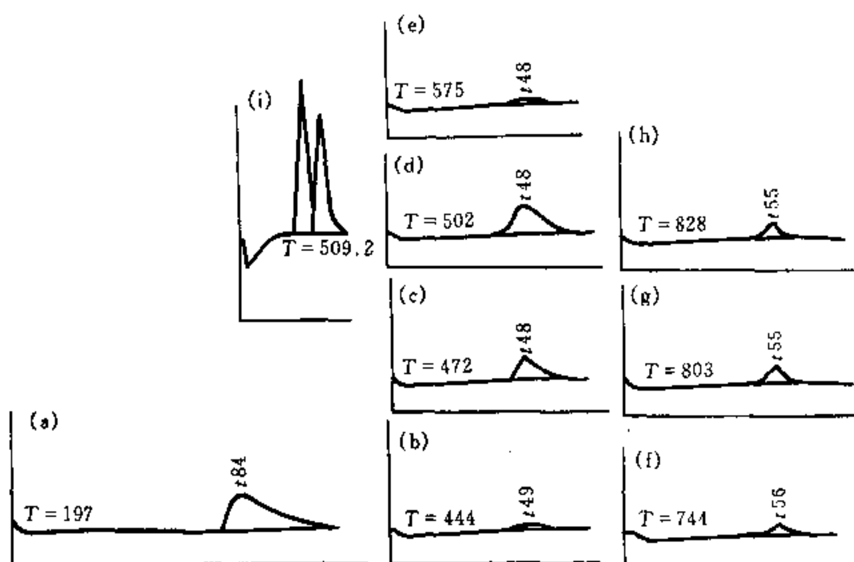
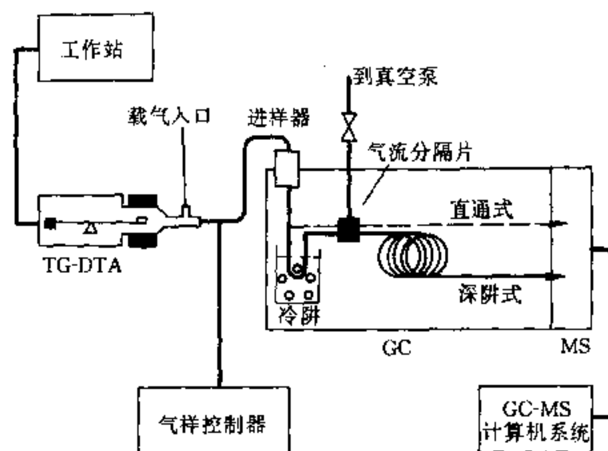


图 2-41 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 在 Ar 气各种温度下的 GC 谱图

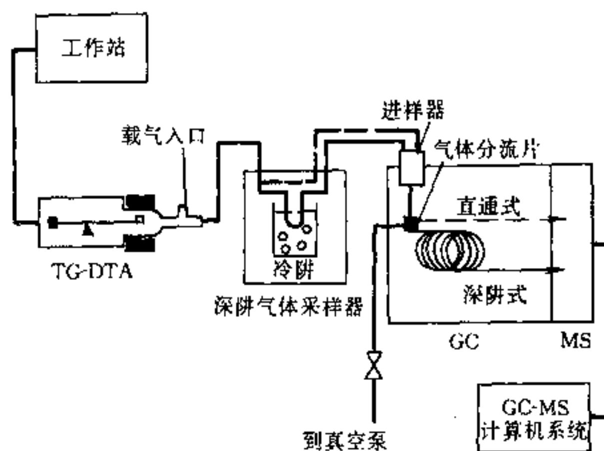
（四）TG-DTA-MS 联用热分析仪

MS 是一种鉴定未知化合物具有高灵敏度的方法。当用电子轰击所有物质，便进行离子化和以特有的方式形成碎片，记录离子碎片质量和相对丰度的质谱给出每个化合物的指纹。使用四极质谱仪的 MS 是最常用的 EGA 技术。

TG-DTA-MS 仪器示于图 2-42。逸出气成分是在接近离子源的温度和压力下以气态检测，可连续记录整个质谱或选其一部分，试样量可为纳克量级。质谱仪与热分析仪器连接的最大困难是这两种仪器间有很大的压差。



(a)



(b)

图 2-42 理学 TG-DTA-MS 联用仪示意图

(a) 单通道接口；(b) 4 通道接口

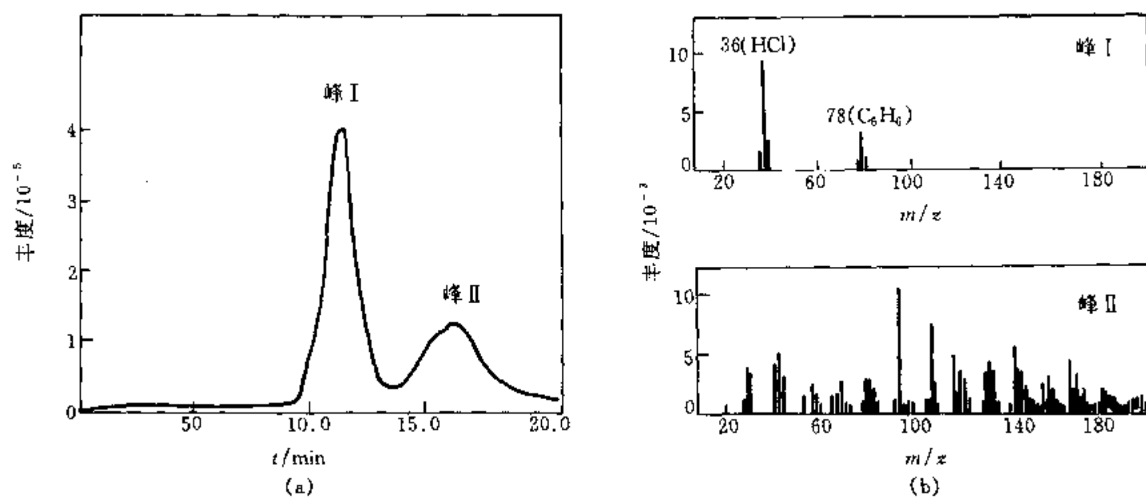


图 2-43 聚氯乙烯的质量离子色谱图 (a) 及其归属 (b)（理学数据）

聚氯乙烯的质量离子色谱示于图 2-43，峰Ⅰ的主要成分是 HCl 和 C_6H_6，在峰Ⅱ观测到几类碳氢化物。

图 2-44 为西德 Netzsch 公司推出的 STA-429 型 TG-DTA-MS 联用热分析仪的气体采样接口装置图[9]。处于 DTA 支架上的热分解产物（气压为 1.101325×10^5Pa）进入毛细管小孔 1 进行一级降压（降至 < 133.322Pa）后，再进入毛细管小孔 2 进行二级降压，待降至（0.0133322～0.00133322）Pa，才进质谱系统进行分析。

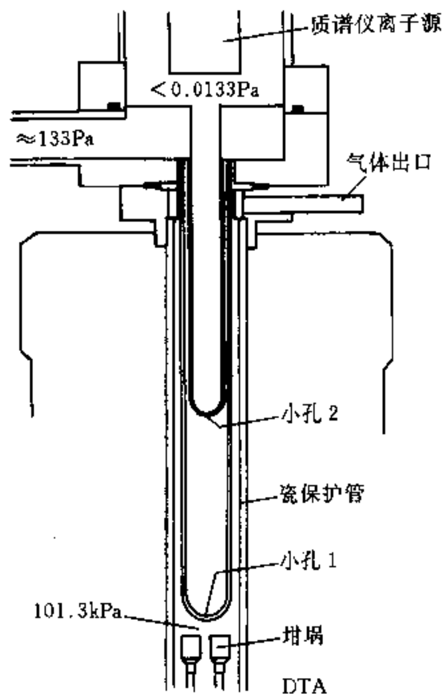


图 2-44　Netzsch STA-429 气体采样接口装置图

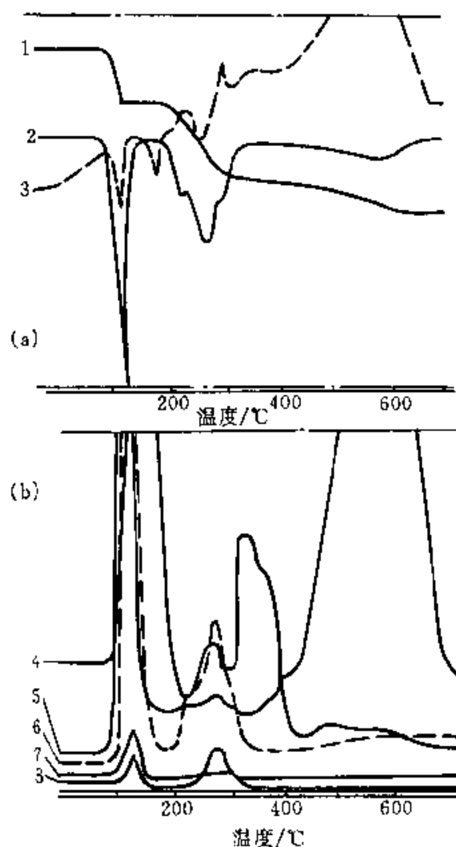


图 2-45　植物抗氧剂（60 mg）TG-DTG-DTA-MS 联用曲线

1—TG：5mg·cm^{-1}
2—DTG：0.25mg·min^{-1}·cm^{-1}
3—DTA：2μV·cm^{-1}
　　5℃·min^{-1}　气氛：空气
4—$m/z=44$ $(CO_2)^+$　10^{-11}Af. s.
5—$m/z=38$ $(CS_2)^{2+}$　10^{-12}Af. s.
6—$m/z=64$ $(SO_2)^+$　10^{-12}Af. s.
7—$m/z=34$ $(H_2S)^+$　10^{-11}Af. s.
8—$m/z=76$ $(CS_2)^+$　10^{-12}Af. s.

TG-DTA 单元由一台硅碳管为发热体的电炉加热，最高温度可达 1550℃。MS 单元为一台四极质谱仪（QMS511）。

图 2-45 为植物抗氧剂在空气下测得的 TG-DTG-DTA-MS 联用曲线[10]。其中（b）图 MS 与

(a) 图 TG-DTG-DTA 曲线相对应。由 m/z 值可知分解产物中有 CO_2、CS_2、SO_2、H_2S 等组分，并连续记录它们各自的电流强度随温度变化的关系曲线。

(五) TG-傅立叶变换红外光谱 (FTIR)

TG-DTA-FTIR 仪器的结构示于图 2-46。对于最佳性能来说，最低的吹扫气体流速能提高所产生的气体的浓度，并避免二次气相反应。对于具有腐蚀性、活泼易分解的产物来说，与 TG-MS 相比，更易于处理 TG-FTIR 的连接机构。

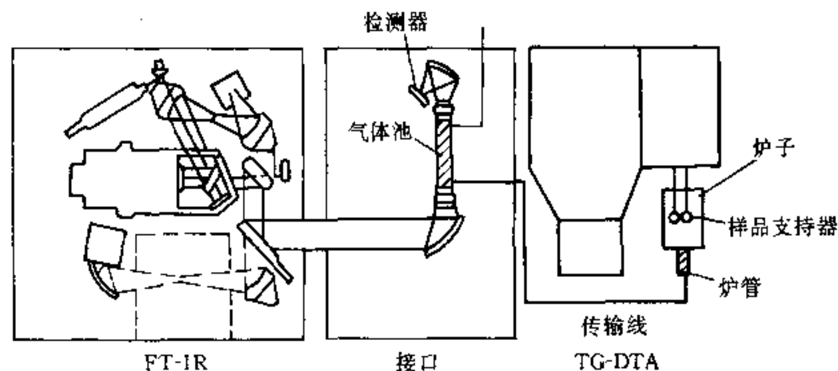


图 2-46 TG-DTA-FTIR 仪器的方块图

用 TG-DTA-FTIR 揭示的葡萄糖的分解如图 2-47 所示。

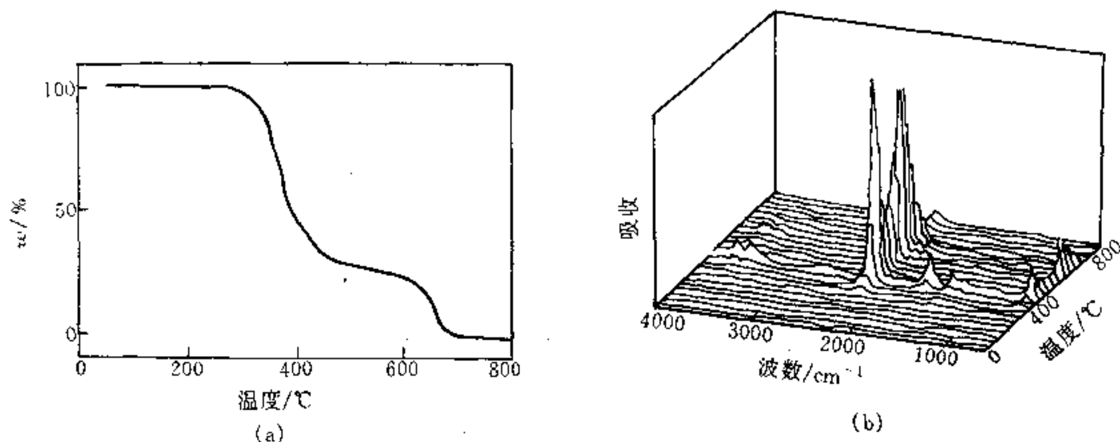


图 2-47 葡萄糖的 TG 曲线(a)和葡萄糖逸出气 FTIR 光谱的三维图(强度、波数和 TG 温度)[❶] (b)

(六) DTA-NDIR 联用热分析仪

非色散红外 (Non-dispersive infrared, NDIR) 检测器不用棱镜或光栅，从一个红外光源发生的总辐射通过试样，从而可以取得较强的信号。由于非色散红外检测器只限于预先选定的单种气体组分，因而可以连续地对多组分混合气体中低浓度的某一种组分（如 CO、CO_2、SO_2、H_2O、CH_4、C_2H_2 等）进行测定，具有高选择性和高灵敏度的特点。

用 Al_2O_3 粉末稀释质量分数为 0.2% 的几种碳酸盐矿物的 CO_2 逸出峰都很尖锐，如图 2-

❶ K Nakamura 数据。

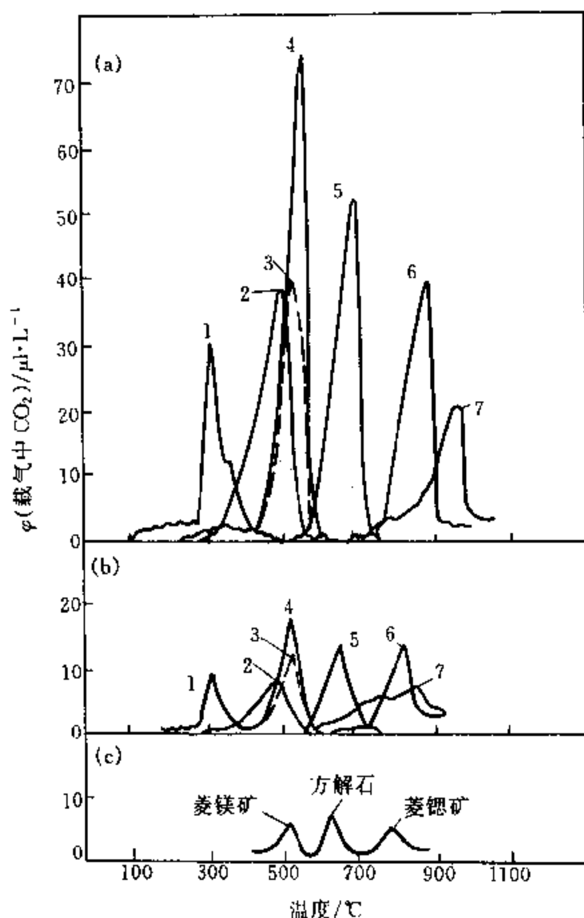


图 2-48 CO_2 逸出量与温度的关系曲线[11]

1—白铅矿；2—菱锌矿；3—菱铁矿；4—菱镁矿；5—方解石，白云石；6—菱锶矿；7—毒重石

几种碳酸盐矿物在 Al_2O_3 中的质量分数：

(a) 为 0.2%；(b) 为 $500\mu g \cdot g^{-1}$；(c) 为 $50\mu g \cdot g^{-1}$

载气：$N_2:O_2=2:1$；

载气流量：(a)，(b) 为 $300\ ml \cdot min^{-1}$；(c) 为 $100\ ml \cdot min^{-1}$；

试样量：150 mg；升温速率：$20℃ \cdot min^{-1}$

48 (a)。由峰面积得知：菱镁矿含 CO_2 的质量分数为 52.2%，而白铅矿则为 16.5%。质量分数为 500 $\mu g \cdot g^{-1}$时，几个碳酸盐矿物的 CO_2 逸出峰峰高明显下降，当质量分数只有 50 $\mu g \cdot g^{-1}$时，还能对菱镁矿、方解石和菱锶矿进行定性、定量，见图2-48 (c)。

实验结果表明：应用 NDIR (CO_2) 检测器对碳酸盐矿物的极限测量远比 X-射线衍射法低。

(七) TG-DTA-TGT 联用热分析仪

Paulik 等人[12]应用自动滴定技术把来自 TA 的反应逸出气进行连续滴定——测定其中某些成分的量，这种方法称作“热气滴定法”(Thermo-Gas-Titrimetric，TGT)，测得的曲线称作 TGT 曲线，其微商曲线，称作 DTGT 曲线。应用上述原理建立的 TG-DTG-DTA-TGT-DTGT 联用热分析装置的原理流程[13]，如图 2-49 所示。

1984 年建立了 TG-DTG-DTA-TGT 联用热分析装置上对矿物中碳酸盐、硫酸盐、黄铁矿和有机沾污物的测定方法[12~14]。图 2-50 为一个混合矿样在 O_2 气下测得的 TG-DTG-DTA-TGT 联用曲线[14]。

TGT 曲线测定：依实验目的可采用 O_2 或 N_2 作载气，将来自 TG-DTA 测试过程中释放的 CO_2、SO_3 (SO_2) 反应气送入吸收池，经玻璃鼓泡器分散在吸收液中。吸收液的 pH 值发生变化，被玻璃-参比甘汞电极自动检测到。溶液的 pH 值一旦偏离选定值，通过自动滴定系统（图 2-49 中 34～38）就可开始滴定，使 pH 值始终保持恒定。记录滴定剂体积与温度的关系，得到 TGT 曲线。

测试步骤如下。

① 有 H_2O_2 存在时 pH＝4 的吸收液，因不吸收 CO_2，所测得的 TGT 曲线仅表明的是 SO_3 和 SO_2 的总量。如图 2-50 中的 TGT 曲线 5，滴定量为 V_2 值。

② 在下一个实验中，控制吸收液 pH＝9.3 时，不仅能吸收 SO_2、SO_3、CO_2 也成为可吸收的作为一元酸滴定。如图 2-50 中的 TGT 曲线 6，滴定量为 V_1+V_2。这两条曲线计算结果之差值，就可以得到表征 CO_2 的量随温度变化的一条 TGT 曲线（CO_2 曲线），如图 2-50 中的

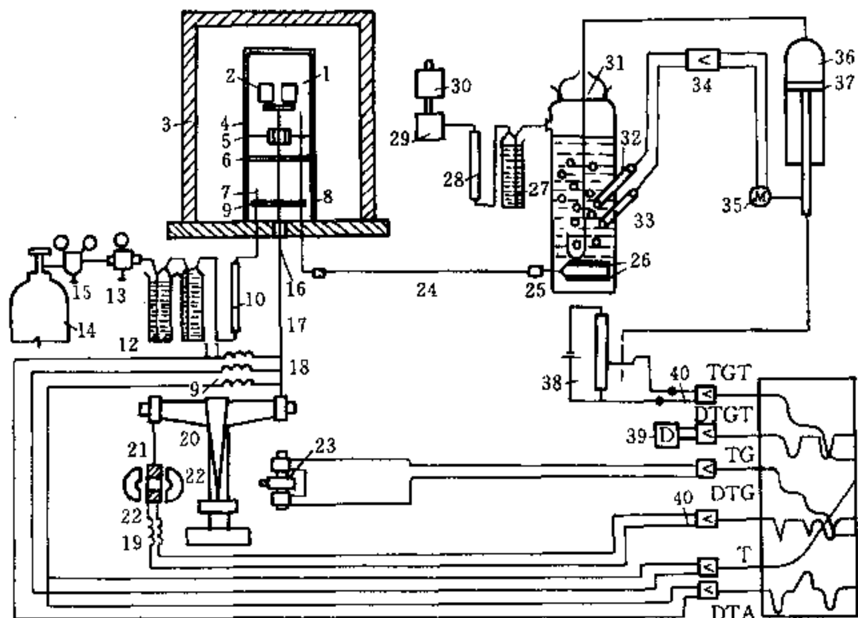


图 2-49 TG-DTG-DTA-TGT-DTGT 联用热分析装置原理流程图

1—试样坩埚；2—参比坩埚；3—电炉；4—刚玉钟罩；5，6，9—上、中、下刚玉隔膜盘；7，8—进、出气管；10，28—气体流量计；11，27—气体干燥器（硅胶）；12—气体净化器（碱石棉）；13—稳定器；14—钢瓶；15—减压阀；16—炉孔；17—热电偶支撑管；18—热电偶；19—柔性导线；20—天平；21，22—微分器线圈、磁铁；23—差示变压器；24—毛细导线管；25—吸收池；26—玻璃鼓泡器；29—气体检测器；30—真空泵；31—滴定剂进口管；32—参比甘汞电极；33—玻璃电极；34—pH 计继电器；35—自动滴定伺服电动机；36，37—自动滴定容器、活塞；38—电位差计；39—微分器；40—记录仪笔

TGT 曲线 7 的那一段（相当于 V_1 值）。

③ 从 TG 和 TGT 曲线计算的差值，可作出（描绘）一条唯一可表明 H_2O 的偏离曲线。见图 2-50 中 TG 曲线 4（虚线），此线应为伴随矿物在热分解过程中释放的 H_2O 量而变化。

实验结果表明：从图 2-50 中检测到的 CO_2 和 SO_3 的体积分数（%）各为 3.6 和 6.0，与计算值的 3.8 和 5.7 相当接近。

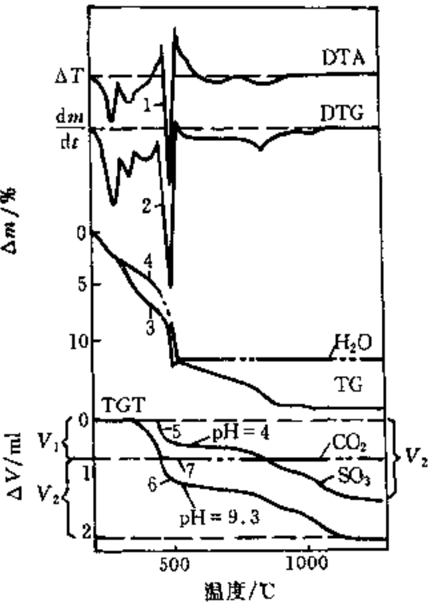


图 2-50 混合矿物在 O_2 气下的 TG-DTG-DTA-TGT 联用曲线

铝土矿∶菱铁矿∶黄铁矿的配比（%）= 80.2∶10.2∶5.6

四、光-热瞬变辐射测量（OTTER）

光-热瞬变辐射测量（Opto-thermal Transient Emission Radiometry，OTTER）仪器示意于图 2-51。简单来说，一束激光脉冲照射到试样表面，使其产生瞬变热辐射，这可用宽频带红外检测器以温度滞后曲线的形式检测。温度滞后曲线的形式是由如下因素决定的：①激光脉冲入射到试样的穿透深度；②试样热扩散率；③试样对传播热红外的透过率。

瞬变热辐射源于靠近试样表面的很浅的区

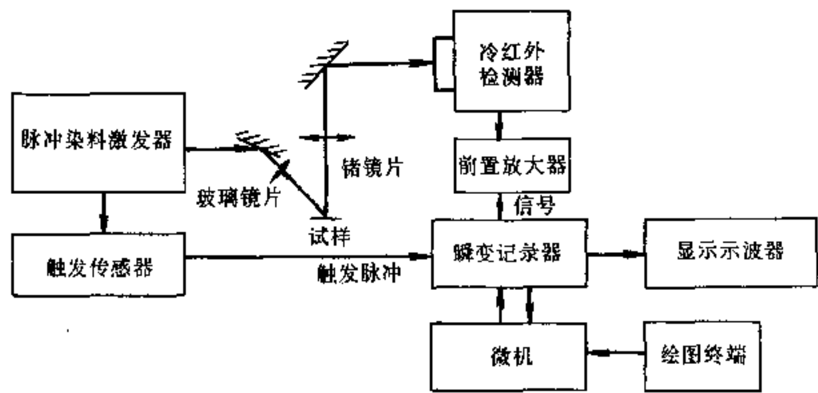


图 2-51 OTTER 方块图

域（通常小于 100nm)。温度滞后曲线的特征参数（热扩散率和吸收系数）是通过实验曲线与理论模型的非线性最小二乘拟合来确定的。该技术曾用于研究表皮的水浓度梯度[15]。

第五节 自动进样热分析系统

当进行大量试样的惯常测试时，自动进样器很适用热分析单元。由机械手取样、把试样放到仪器上和测完拿开。目前，可买到适用于 DSC，TG-DTA 和 TMA 仪器的商品机械手，一个自动进样器示于图 2-52。

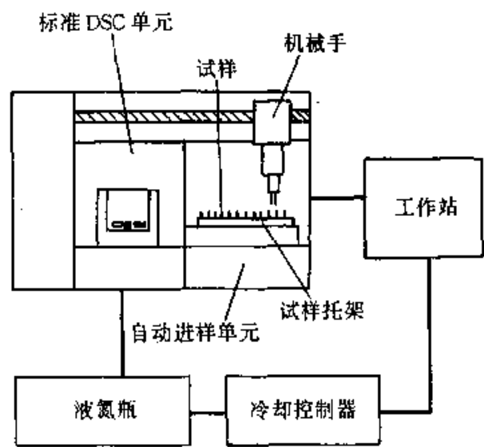


图 2-52 精工 DSC 自动进样器示意图

第六节 仪器的安装与使用

当安装 DSC 或 DTA 仪器时应考虑如下各点：

① 将仪器放置在离地面大约 1 米以上的平面上；

② 要保持实验室的温度在 288 和 303K 之间，相对湿度 < 75%；

③ 应使用电压调节器，使仪器不受电压波动的影响；

④ 避开阳光直射或空气气流；

⑤ 避开电磁场、微波或其他高频信号；

⑥ 仪器应与机械振动隔离开。

为使仪器保持在良好状态，应采取一些基本的预防措施。对刚接触仪器的人员应注意：

① 仔细阅读使用说明，并在开始前与熟悉使用的人员讨论你所提出的实验；

② 您须熟悉这些预防措施，避免严重损坏仪器；

③ 如果仪器出现某种异常，应立即请教有经验的使用者。

对已熟悉的使用者应注意：

① 在每个系列测量做完后，应记录所有使用者姓名、试样名称、实验日期和实验条件；

② 即使仪器不是处于使用状态，也应维持以小气流通过仪器；

③ 仪器出现故障，应立即通告维修人员。

参考文献

1 Arii T, Kishi. Fujii. Netsu Sokutei, 1996; **23** (1): 5

2 TA Instruments. US Patent 5335993, 1994

3 Partridge R H. Radiation Chemistry of Macromolecules 1. New York: Academic Press, 1973

4 Morikawa J, Kobayahi A, Hashimoto T. Thermochim Acta, 1995; 267: 289

5 蔡根才. 分析仪器, 1982; 4: 10

6 蔡根才. 石油化工, 1981; 7: 468

7 蔡根才. 华东化工学院学报, 1982; (1) 88

8 梁天白, 蔡根才, 高原, 徐国华, 周又玲. 华东化工学院学报, 1991; 17 (4) 481

9 Emmerich W-D, Kaisersberger E. J Thermal Anal, 1979; 17: 197

10 西德 Netzsch 公司. STA-429 同时热分析仪 (样本)

11 Milodowski AE, Morgan DJ. Nature, 1980, **286**: 248

12 Paulik J, Paulik F, Arnold M. J Thermal Anal, 1982, **25**: 327

13 Paulik F, Paulik J. Arnold M. J Thermal Anal. 1984, **29**: 333

14 Paulik J, Paulik M, Arnold M. Proceedlings of the 7th ICTA, Kingston, Thermal Analysis, 1982, 1: 621

15 Imhof R E, Birch D J S, Thornley FR et al. J Phys E Sci Instrum, 1984; 17: 521

第三章　影响热分析测量的实验因素，热分析动力学与数据表达

第一节　影响热分析测量的实验因素

一、升温速率对热分析实验结果的影响

升温速率对热分析实验结果有十分明显的影响，总体来说，可概括为如下几点。

① 对于以 TG，DTA（或 DSC）曲线表示的试样的某种反应（如热分解反应），提高升温速率通常是使反应的起始温度 T_i，峰温 T_p 和终止温度 T_f 增高。快速升温，使得反应尚未来得及进行，便进入更高的温度，造成反应滞后。如 $FeCO_3$ 在氮气中升温失去 CO_2 的反应，当升温速率从 1℃·min^{-1}提高到 20℃·min^{-1}时，则 T_i 从 400℃升高到 480℃，T_f 是 500→610℃[1]。几种动力学方法（如 Kissinger 法、Ozawa-Flynn-Wall 法）就是建立在热分析数据这类特征的基础上。

② 快速升温是将反应推向在高温区以更快的速度进行，即不仅使 DTA 曲线的峰温 T_p 升高，且峰幅变窄，呈尖高状。

③ 对多阶反应，慢速升温有利于阶段反应的相互分离，使 DTA 曲线呈分离的多重峰，TG 曲线由本来快速升温时的转折，转而呈现平台。

④ DTA 曲线的峰面积随升温速率的降低而略有减小的趋势，但一般来讲相差不大，如高岭石在大约 600℃的脱水吸热反应，当升温速率范围为 (5～20)℃·min^{-1}时，峰面积最大相差在 ±3% 以内[2]。

⑤ 升温速率影响试样内各部位的温度分布。如厚度为 1mm 的低密度聚乙烯 DSC 测定表明，当升温速率为 2.5℃·min^{-1}时，试样内外温差不大；而 80℃·min^{-1}时温差可达 10℃以上[3]。

对结晶高聚物，慢速升温熔融过程可能伴有再结晶，而快速升温易产生过热，这是两个相互矛盾的过程，故试验时应选择适当的升温速率，遵从相应标准的有关规定。如无特殊要求和说明，通常选取 10 或 5℃·min^{-1}。

二、试样用量和粒度对热分析实验结果的影响

少量试样有利于气体产物的扩散和试样内温度的均衡，减小温度梯度，降低试样温度与环境线性升温的偏差，这是由于试样的吸、放热效应而引起的。

如众所知，DTA 曲线的峰面积 A 与反应物的质量 m、反应（或转变）的热效应 ΔH 有关：

$$A=\frac{Gm\Delta H}{k} \tag{3-1}$$

式中　G ——校正因子；

　　k——热导率（也称导热系数）。

此外，实验表明，峰面积尚与试样粒度有关，如 1,2-聚丁二烯在接近 200℃的热氧化放热效

应，粒子越小 DSC 曲线放热峰的面积越大。通常，试样热分解的起始和终止温度均随试样粒度的减小而降低。试样由较大晶体或粒子构成，则比表面较小，其分解延缓。图 3-1 是两种不同形式的含水草酸铜 $CuC_2O_4 \cdot H_2O$ 在真空中测定的 TG 曲线，试样量为 6mg，粉末状试样的失水温度明显低于单晶试样[4]。

一般来讲，表面反应或多或少要受到试样粒度的影响，这要比对化学分解的影响更加明显；而相转变受粒度的影响较小。为便于相互比较，应尽量采用粒度相近的试样，如通过一定筛孔的细粉。

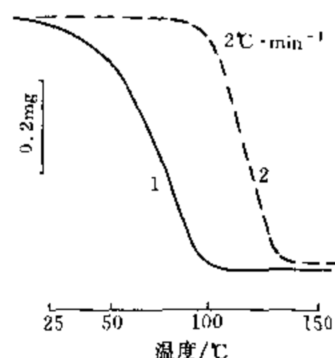


图 3-1　不同粒度含水草酸铜失水的 TG 曲线

1—粉末；2—单晶

试样质量不仅对热分析曲线的峰温和峰面积有影响，还对其形态特征有影响。有些物质由于质量的减少而形态特征发生根本的变化，这就为用热分析曲线形貌特征来鉴定物质的方法带来困难。

在碳酸盐物质中试样质量对热分析曲线特征影响最大的要算菱铁矿（$FeCO_3$）、白云石（$CaMg[CO_3]_2$）、铁白云石（$Ca(MgFe)[CO_3]_2$）等[5]。对这些物质当质量 $\leqslant$20mg 时，差热曲线的形态特征与 100mg 时完全不同[5]。

另外，堆砌松散的试样颗粒之间有空隙，使试样导热变差，而颗粒越小，越可堆得紧密，导热良好。不管试样的粒度如何，堆砌密度不是很容易重复的，这也会影响 TG 曲线的形貌特征。

三、气氛对热分析实验结果的影响

热分析实验常需变换气氛，借以辨析热分析曲线热效应的物理-化学归属。如在空气中测定的热分析曲线呈现放热峰，而在惰性气氛中测定，依不同的反应可分为几种情形：如象结晶或固化反应，则放热峰大小不变；如为吸热效应，则是分解燃烧反应；如无峰或呈现非常小的放热峰，则为金属氧化之类的反应。借此可观测有机聚合物等热裂解与热氧化裂解之间的差异。

对于形成气体产物的反应，如不将气体产物及时排出，或通过其他方式提高气氛中气体产物的分压，会使反应向高温移动。如水气使含水硫酸钙 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 失水反应受到抑制，与在空气中测定的结果相比，反应温度移向高温，呈双重峰及分步脱水过程（见图 3-2[6]）。

气氛气的导热性良好，有利于向体系提供更充分的热量，提高分解反应速率。氩、氮和氦这 3 种惰性气体导热系数与温度的关系是依次递增的，因此碳酸钙 $CaCO_3$ 的热分解速率是在氦气中最快，其次是氮气，再次氩气[7]。

关于 CO_2 压力对白云石热分解 DTA 曲线形状的影响，Criado[8] 曾就反应速率和转化率导出了如下两个与压力有关的方程（此式的压力单位为 Torr，1Torr = 133.3224Pa）：

$$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t = \left(2\times10^{8}\exp(-39/RT) - \frac{2\times10^{8}}{1.4\times10^{10}}P_{CO_2}\right)(1-\alpha)^{2/3} \tag{3-2}$$

$$3[1-(1-\alpha)^{1/3}] = \frac{2\times10^{8}RT^{2}}{39}\exp(-39/RT) - \frac{2\times10RT_0^{2}}{39}\exp(-39/RT_0) - \frac{1.4\times10^{-2}}{\phi}P_{CO_2}(T-T_0) \tag{3-3}$$

利用上述方程画出了 CO_2 压力为 0Pa（A），2666.44Pa（B），13332.2Pa（C），升温速率为 10℃/min 时 $CaCO_3$ 热分解反应速率与温度的关系图（图 3-3）。认为提高 CO_2 压力使峰变尖而窄，不是由于反应机理的变化。

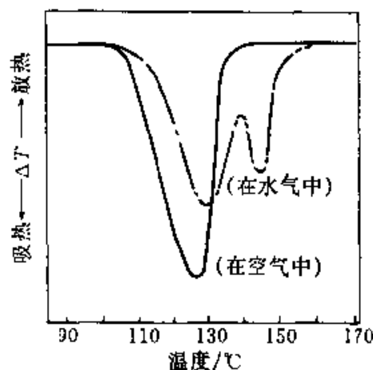


图 3-2　含水硫酸钙在空气、水气中的 DTA 曲线[6]

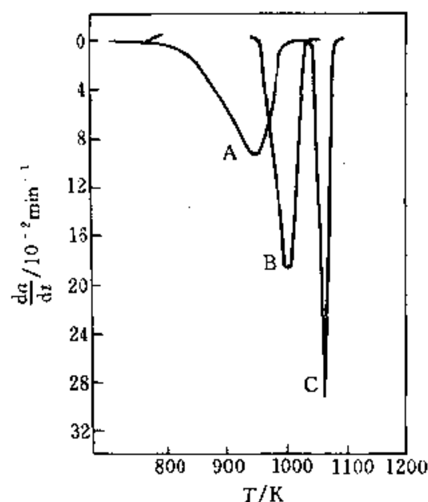


图 3-3　在不同的 CO_2 压力下 $CaCO_3$ 热分解的反应速率与温度的关系

就气氛因素的影响和注意事项，可作如下概括：

① 是静态，还是动态（流通）气氛　静态时产物来不及充分逸散，分压升高，反应移向高温，动态则产物不能逐渐聚集，受产物分压影响明显减弱。

② 气氛的种类　空气（最一般的氧化气氛），He、N_2、Ar（惰性气氛），H_2、CO（还原性气氛），O_2（强氧化性气氛），CO_2（试样自生，或与试样反应产生的），Cl_2、F_2 等（腐蚀性气体），水蒸气，混合气氛，减压、真空、高压。

③ 气氛的流量对试样的分解温度、测温精度，以及热分析曲线的基线和峰面积等均有影响。

④ 应考虑气氛与热电偶、试样容器或气体路经的其他构件所用材料之间是否有某种反应。

⑤ 注意防止爆炸和中毒。

⑥ 如确认气体产物对测定结果有显著影响，则应将气体产物排出（特别是水蒸气）。

⑦ 由于气氛气热传导的不同，将会改变炉内的温度分布和试样到检测器的热传递。

四、浮力、对流和湍流对 TG 曲线的影响

样品支持器所处介质空间气相密度随温度的升高而降低，因而浮力减小，表现为表观增重。

对试样容器来说，朝上流动的空气引起表观失重，而空气湍流引起增重，这与坩埚尺寸和形状有关，可借助位于试样容器上方的出气孔加以调整，但使 TG 曲线在整个温度范围没有表观质量变化是比较困难的。

现有的热天平，在 25～650℃的温度范围内，质量变化可控制在 2μg 以内。

五、试样容器及其温度梯度和试样各部位的反应程度

在热分析试验中采用着深浅不等形状各异材质不同的各种试样容器（坩埚）。每个试验

采用何种容器应根据其试样的性质及试验要求条件而定，各种试样容器都会对试验结果产生一定的影响。

（1）试样容器形式及其温度梯度

尽量使用浅皿的试样容器，以利热交换和产物气向环境的扩散。在升温过程，如试样有挥发或升华，可采用封闭式容器。

试样容器壁与试样中心的最大温度梯度 Y_m[9]，对于浅皿形容器，可按式（3-4）计算：

$$Y_m=\left(\frac{\Delta HG\phi}{\lambda}\right)^{1/2}\cdot\frac{S}{2} \tag{3-4}$$

而对圆柱形容器，按式（3-5）计算：

$$Y_m=\left(\frac{\Delta HG\phi}{2\lambda}\right)\cdot\tau \tag{3-5}$$

式中 S——试样厚度；

τ——试样容器直径；

ΔH——反应热焓；

G——试样热容；

ϕ——升温速率；

λ——热导率。

（2）试样容器的材料

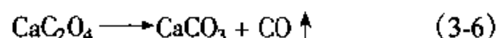
试样容器可由多种材料制成，如铂、银、镍、铝等金属和石英、刚玉、玻璃等无机材料，它们适用的温度范围不同，导热和热辐射也有所不同。无论由何种材料制成的容器，都要求不与试样及其产物发生反应。

（3）容器不同部位试样的反应程度

处于试样容器不同部分的试样反应程度是有差异的。以碱式碳酸锌的热分解反应为例[4]，在流通空气中，采用 $\phi16\times8$mm 的 Pt/Rh 坩埚，以 0.5℃·min^{-1}的速率升温，达 185℃恒温 5h，这时总体有 50%的试样转为 ZnO。将其冷却到 25℃，经 X-线衍射确认，表层有约 70%为 ZnO，深层只有 25%，中间层为 50%。

六、装样的紧密程度对热分析实验结果的影响

试样在坩埚中装填的松紧程度会影响热分解气体产物向周围介质空间的扩散和试样与气氛的接触。如含水草酸钙 $CaC_2O_4\cdot H_2O$ 的第 2 步失去一氧化碳（CO）的反应，



$$CaC_2O_4 \longrightarrow CaCO_3 + CO\uparrow \tag{3-6}$$

当介质为空气时，如装样较疏松，有较充分的氧化气氛，则 DTA 曲线呈放热效应（峰温 511℃），是 CO 的氧化：



$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2 \tag{3-7}$$

如装样较实，处缺氧状态，则呈现吸热。见于图 3-4。

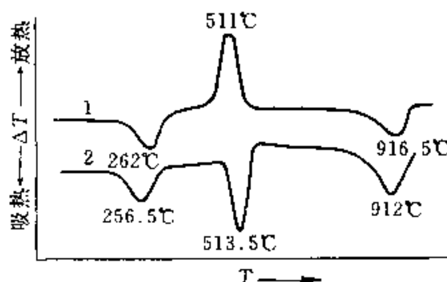


图 3-4 装样较疏松（1）和较实（2）时 $CaC_2O_4\cdot H_2O$ 热分解的 DTA 曲线

试样量 100mg；升温速率 20℃·min^{-1}

上述结果说明，这步反应的吸、放热现象与装样的紧密程度有关。总的来说，CaC_2O_4 分解所需的能量如小于 CO 氧化放出的能量，则表现为放热反应，

反之为吸热。

第二节　仪器分辨率的判别方法

热分析仪器分辨率是指在一定条件下仪器分辨靠得较近的（相差 10℃之内）两个热效应的能力[10]。可以测定 SiO_2 和 K_2SO_4 4∶1（质量比）混合物的 DTA 曲线作为标准，分辨率 R 定义为

$$R = 100 \times \left(1 - \frac{x}{y}\right) \tag{3-8}$$

式中　x——SiO_2 峰高；

y——在峰间区从基线到实验曲线的最小距离。

图 3-5 是采用 ICTA-NBS 检定参样 SiO_2、K_2SO_4 按上述比例混合测定的 DTA 曲线。当升温速率 5℃·min^{-1}时 R 为 95.8，10℃·min^{-1}时是 94.7。

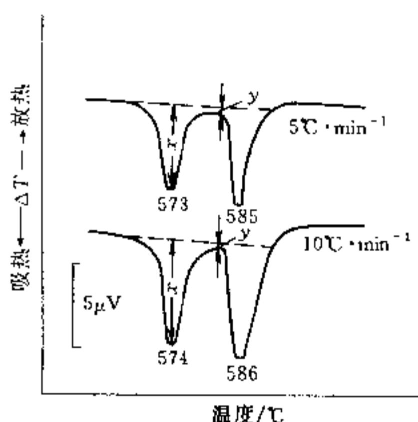


图 3-5　DTA 曲线的分辨率

4.1 型示差热天平；试样用量 300mg

第三节　热分析动力学

一、热分析反应动力学参数的测定

（一）求解动力学参数表观活化能的 Ozawa 法[11]

该法属积分型的一种，也称 Ozawa-Flynn-Wall 法。适用于升温时试样有质量损失，如有机聚合物的热分解、因物理变化或化学反应而有小分子释放等过程的数学处理。通常是由 4 个以上的升温速率 ϕ，得到一组随升温速率提高而向高温推移的 TG 曲线。一般来讲，在整个反应过程中若反应机制不变，应为一组平行线。在等转化率时，由 p 函数的 Doyle 近似式，得到下 (3-9) 的表达式：

$$\frac{\mathrm{d}(\lg\phi)}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)} \doteq -0.4567\frac{E}{R} \tag{3-9}$$

式中　T——在相等质量损失率时，与升温速率 $\phi_1, \phi_2, \phi_3 \cdots$ 相应的温度 $T_1, T_2, T_3 \cdots$, K；

E——表观活化能，$kJ \cdot mol^{-1}$；

R——气体常数，$8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。

兹将丁腈环氧改性的聚酰胺酰亚胺质量损失30%的一组数据列于表3-1。

根据式（3-9），由表3-1数据 $\lg\phi$-$1/T$ 图的斜率，便可求出 E 值。

$$E = -\frac{d(\lg\phi)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \cdot \frac{R}{0.4567} = 135 kJ \cdot mol^{-1} (相关系数\ r = 0.992)$$

表3-1　改性聚酰胺酰亚胺不同升温速率质量损失30%时的数据

升温速率 ϕ/$K \cdot min^{-1}$	$\lg\phi$①	质量损失30%时的温度/K	$\frac{1}{T}/10^{-3}K^{-1}$	升温速率 ϕ/$K \cdot min^{-1}$	$\lg\phi$①	质量损失30%时的温度/K	$\frac{1}{T}/10^{-3}K^{-1}$
1	0	726	1.377	5	0.7	787	1.271
2	0.3	754	1.326	10	1	803	1.245

① $\lg\phi$ 是 $\lg\{\phi\}_{K \cdot min^{-1}}$ 的简略写法。

当测得的活化能值随反应程度变化时，说明反应不是由单一的过程构成，严格说来这时上述的非等温动力学方程是不适用的。但如反应明显是由两个（或几个）阶段组成，各阶级的 E 值又都有相当稳定的数值，则这种结果应当是有意义的。

（二）求解动力学参数表观活化能的 Kissinger 法[12]

该法是由4条以上微商型热分析曲线（如DTA曲线，DTG曲线）的峰值温度 T_p 与升温速率 ϕ 的关系，按式（3-10）求得表观活化能 E：

$$\frac{d\left(\ln\frac{\phi}{T_p^2}\right)^{❶}}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{E}{R} \tag{3-10}$$

式中　E——表观活化能，$kJ \cdot mol^{-1}$；

R——气体常数，$8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。

兹以一种聚芳砜的DTA曲线为例，将不同升温速率时峰温列于表3-2。

表3-2　聚芳砜不同升温速率时DTA曲线峰温

升温速率 ϕ/$K \cdot min^{-1}$	T_p /K	$\frac{1}{T_p}/(10^{-3}K^{-1})$	$T_p^2/10^2K^2$	$\frac{\phi}{T_p^2}/(10^{-6}K^{-1}min^{-1})$	$\lg\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right)$
2	842	1.188	7090	2.82	−5.550
5	891	1.122	7939	6.30	−5.201
10	927	1.079	8593	11.63	−4.934
20	974	1.027	9487	21.10	−4.676

由表3-2数据 $\lg\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) - \frac{1}{T_p}$ 图的斜率，按（3-10）式便可求出 E 值

---

❶ 在 $\ln\frac{\phi}{T_p^2}$ 和 $\lg\frac{\phi}{T_p^2}$ 中的 ϕ 表示以 $K \cdot min^{-1}$ 为单位时升温速率的数值，T 表示以K为单位时的温度数值，即分别为 $\ln\frac{\{\phi\}_{K \cdot min^{-1}}}{\{T_p\}_K^2}$ 和 $\lg\frac{\{\phi\}_{K \cdot min^{-1}}}{\{T_p\}_K^2}$ 的简略写法。以后同此。

$$E=-\frac{\mathrm{d}\left(\lg\frac{\phi}{T_{\mathrm{p}}^{2}}\right)}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T_{\mathrm{p}}}\right)}\cdot R\cdot 2.303=105\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\ (r=0.999)$$

此法虽需 4 条热分析曲线，但计算十分简捷。

（三）求解动力学参数的 Freeman-Carroll 法[13]

该法也称差减微商法，由一条热分析曲线（如 TG 曲线）若干点的质量损失率、质量损失速率、温度的倒数，求出相邻点间的差值，按式（3-11）经作图求得。

$$-\frac{E}{2.3R}\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta\lg C}=\frac{\Delta\lg\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}\right)}{\Delta\lg C}-n \tag{3-11}$$

式中 C——可反应物的浓度，对 TG 曲线来说就是在时间 t 时对于所论述的过程可以反应而尚未反应的剩余质量；

$\mathrm{d}C/\mathrm{d}t$——在时间 t 时的质量损失速率；

T——温度，K；

n——反应级数；

E——活化能，$\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；

R——气体常数，为 8.314 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$。

表 3-3 列出的是$Mg(OH)_2$脱水反应的数据。

表 3-3 $Mg(OH)_2$ 脱水反应的 TG 数据

温度范围/℃	$\Delta\left(\frac{1}{T}\right)\cdot 10^5$	$\Delta\lg C$	$\Delta\lg\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}\right)$	$\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)\cdot 10^4}{\Delta\lg C}$	$\frac{\Delta\lg\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}\right)}{\Delta\lg C}$
393 ~ 411	−3.95	−0.053	0.220	7.45	−4.15
411 ~ 429	−3.75	−0.093	0.193	4.03	−2.08
429 ~ 447	−3.56	−0.165	0.097	2.16	−0.59
447 ~ 465	−3.39	−0.376	−0.097	0.90	0.26

由$\frac{\Delta\lg\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}\right)}{\Delta\lg C}-\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta\lg C}$图，直线斜率为 -0.677×10^4，$r=0.998$。于是

$$E=0.677\times10^4\times2.3\times8.314\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$
$$=130\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

由直线截距得 $n=0.82$（≈1）

当失重速率随温度有明显变化时，应缩小取值的温度范围。

（四）由极值求解动力学参数的方法[14,15]

TG 曲线出现极大失重速率$\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T}\right)_{\mathrm{p}}$时的温度 T_{p} 和可反应物量 C_{p} 的定义如图 3-6。

按方程

$$\lg\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}\right)=\lg A+(E/R)\left\{\left[C_{\mathrm{p}}\Big/\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{p}}T_{\mathrm{p}}^{2}\right]\lg C-1/2.303T\right\} \tag{3-12}$$

式中 $\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}$——失重速率，$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}=\phi\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T}$（$\phi$ 为升温速率）；

R——气体常数，8.314 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}K^{-1}}$；

C——可反应物的量；

T——温度，K。

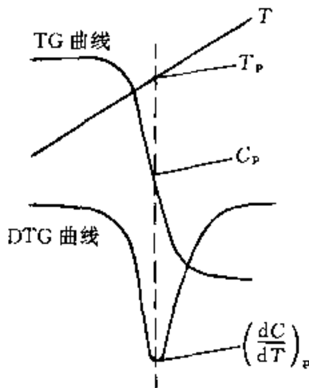


图 3-6　极大质量损失率时各特征量的定义

由 TG,DTG 曲线，取系列值 $T_1, C_1, \left(\frac{dC}{dt}\right)_1; T_2, C_2, \left(\frac{dC}{dt}\right)_2; \cdots\cdots$ 可分别由 $\lg\left(\frac{dC}{dt}\right) \sim \left\{\left[C_p\Big/\left(\frac{dC}{dt}\right)_p T_p^2\right]\lg C - 1/2.303T\right\}$ 图的截距和斜率确定频率因子 A 和活化能 E。

已知 E 值，由（3-13）式求反应级数 n

$$n = (E/R)\left[C_p\Big/\left(\frac{dC}{dt}\right)_p T_p^2\right] \tag{3-13}$$

可由极值一点的各特征量，按(3-14)式求 E

$$E = -\frac{RT_p^2 n\left(\frac{dC}{dT}\right)_p}{C_p} \tag{3-14}$$

当 $n=1$ 时，

$$E = -(RT_p^2/C_p)\left(\frac{dC}{dT}\right)_p \tag{3-15}$$

二、热分析反应机理的判断[16]

许多物质的反应（如固体物质的热分解）是复杂的，可包括界相反应（化学键断裂和晶格破坏）、固体产物的结晶中心形成（成核）及其生长和气体产物的扩散等。而其中速率过程最慢的步骤是决定反应机制的关键步骤。

在有限的时间间隔内，可将非等温反应过程视为等温过程，反应速率可表示为

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{E/RT}f(\alpha) \tag{3-16}$$

式中　α——试样在时间 t 时已反应的份数；

$f(\alpha)$——与反应过程机制有关的机理函数(见表 3-4)。

表 3-4　常见的机理函数 $f(\alpha)$

反应机制的类型与函数符号	机理函数 $f(\alpha)$ 的形式	控制反应速率的过程
$D_1(\alpha)$	$\alpha^2 = kt$	一维扩散
$D_2(\alpha)$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha = kt$	二维扩散，圆柱形对称
$D_3(\alpha)$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = kt$	三维扩散，球形对称 Jander 方程
$D_4(\alpha)$	$\left(1-\frac{2}{3}\alpha\right)-(1-\alpha)^{2/3} = kt$	三维扩散，柱形对称 Ginstling-Brounshtein 方程
$F_1(\alpha)$	$-\ln(1-\alpha) = kt$	无规成核，每个粒子一个晶核
$A_2(\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = kt$	无规成核，Avrami 方程 Ⅰ
$A_3(\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt$	无规成核，Avrami 方程 Ⅱ
$R_2(\alpha)$	$1-(1-\alpha)^{1/2} = kt$	相界反应，圆柱形对称
$R_3(\alpha)$	$1-(1-\alpha)^{1/3} = kt$	相界反应，球形对称

令升温速率 $\frac{dT}{dt} = \Phi$，将式(3-16)积分

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{AE}{R\phi}p(x) \tag{3-17}$$

式中 $p(x)$ 定义作

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} - \int_{+x}^{\infty} \frac{e^{-x}}{x} dx = \frac{e^{-x}}{x} + E_i(-x) \tag{3-18}$$

式中 $x = E/RT$,在温度 T 时有 α 份试样已反应。

(3-17)式的对数形式

$$\lg g(\alpha) - \lg p(x) = \lg \frac{AE}{R\phi} \tag{3-19}$$

(3-19) 式右侧与温度无关，左侧两项分别与温度有关。按一级近似，如果 x 足够大，则 $\lg p(x)$是 $1/T_\alpha$ 的线性函数，因此$\lg p(\alpha)$同样是 $1/T_\alpha$ 的线性函数。根据表 3-4，如机理函数选择的正确，则$\lg p(\alpha) \sim 1/T_\alpha$ 应呈直线。但有时由不同机理函数所得直线的线性相关系数相近，需寻求其他的辅助判据。

三、等温固体反应过程机理的判断[17]

对于等温固体反应，可以如下的动力学方程表示：

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + m\ln t \tag{3-20}$$

式中 α——在时间 t 的转化率；

k——反应速率常数；

m——反应动力学参数，与反应机制有关(表 3-5)。

表 3-5 几种常见固体反应的 m 值

函数符号	m 值	函数符号	m 值	函数符号	m 值
D_1	0.62	D_4	0.57	A_3	3.00
D_2	0.57	F_1	1.00	R_2	1.11
D_3	0.54	A_2	2.00	R_3	1.07

由 $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln t$ 图可得一直线，其斜率即 m 值。例如。将 91mg 高岭土在 427℃ 真空脱水，在 $0.15 \leqslant \alpha \leqslant 0.5$ 范围内按 (3-20) 式作图，得 $m = 0.56$，界于 0.54～0.57 之间，属扩散控制。

四、聚合物非等温结晶动力学的测定

聚合物等温结晶过程已有大量的报道，但实际加工过程，如挤出，模压，注射和吹塑成型等产品的形成通常都是在非等温条件下进行的。为了得到性能优良的产品，必须对聚合物非等温结晶过程进行研究，然而由于非等温结晶过程的复杂性，到目前为止仅提出少数几种方法。

（一）Ziabicki 方法[18]

聚合物结晶过程可以 1 级反应描述

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1-\alpha)k(T) \tag{3-21}$$

式中 α 是相对结晶度，$k(T)$是仅与温度 $T(K)$有关的结晶速率常数。如果设定 $K(T)$对 T 曲线可用高斯函数表示

$$k(T)=k_p\exp[-4\ln 2(T-T_m)^2/D^2] \tag{3-22}$$

那么动力学结晶能力 G 为

$$G=\int_{T_g}^{T_m}k(T)\mathrm{d}T=\sqrt{\pi/\ln 2}\,k_pD/2 \tag{3-23}$$

这里 k_p 是与温度 T_p 有关的结晶速率常数的最大值，D 是结晶峰半高宽，T_m 是样品熔融温度，T_g 是样品玻璃化转变温度，G 的物理意义是在整个结晶温度范围 T_m-T_g 内，每单位冷却速率下的结晶能力。考虑到冷却速率的影响，G 应表示为

$$G_c=G/(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t) \tag{3-24}$$

尼龙 1010 的 DSC 曲线见图 3-7。由图 3-7 可以方便地确定参数 T_p 和 $D=T_{D_2}-T_{D_1}$。得到参数 T_p 和 D 之后由方程(3-22)～(3-24)可以求出 $k(T)$，G 和 G_c。对尼龙 1010 试样的计算结果见表 3-6。

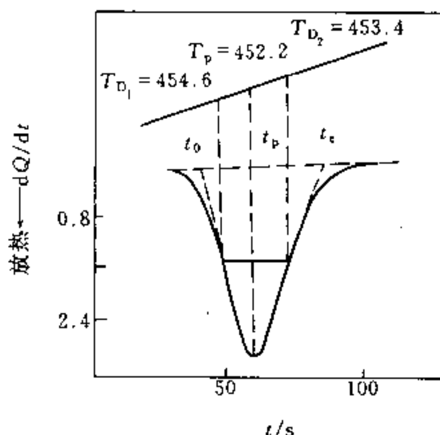


图 3-7　冷却速率 $\phi=5$K/min 时尼龙 1010 非等温结晶 DSC 放热曲线

表 3-6　尼龙 1010 非等温结晶动力学参数

冷却速率 ϕ/(K·min^{-1})	2.5	5	10	20	40
$\tau_{0.5}$/min^{-1}	0.228	0.957	1.266	2.304	3.359
D/K	2.18	2.36	3.95	5.10	8.37
k_p/s^{-1}	0.0048	0.0183	0.0152	0.0278	0.0415
G/(K·s^{-1})	0.001	0.046	0.032	0.075	0.184
G_c	0.264	0.552	0.192	0.225	0.276

（二）Ozawa 方法[19,20]

Ozawa 将等温结晶的 Avrami 方程拓展到在常速率下的非等温结晶过程。根据 Ozawa 理论，在温度 T 时的结晶转化度与冷却速率有下述关系[19]

$$1-\alpha(T)=\exp[-k(T)/\phi^m] \tag{3-25}$$

即

$$\lg[-\ln(1-\alpha(T))]=\lg k(T)-m\lg\phi \tag{3-26}$$

式中 $\alpha(T)$是样品的相对结晶度，是温度 T 的函数；$k(T)$是结晶速率常数；ϕ 是冷却速率；m 是 Ozawa 指数，它与不同的成核和生长机理有关(见表 3-7)。图 3-8 给出了不同 ϕ 下的 DSC 结晶放热曲线，由某时间下放热曲线面积对整个放热曲线面积比可以求得$\alpha(T)$值。

表 3-7　Ozawa 指数 m 和结晶机理

结晶类型	成核方式	m	结晶类型	成核方式	m
纤维状	非热成核	≤1	球状，可控扩散状	热成核	5/2
纤维状，支化状	非热成核	1 且随时间增长	球状	非热成核	3
球状，可控扩散状	非热成核	3/2	截头球形	热成核	3～4
纤维状	热成核	≤2	球状	热成核	4
片晶	非热成核	≤2	束状	非热成核	≥5
纤维状，支化状	热成核	2 且随时间增长		热成核	≥6
截头球形	非热成核	2～3			

在某一设定温度下，做$\lg[-\ln(1-\alpha_T)]$对 $\lg\phi$ 曲线［见方程（3-26）］，可得一直线，该直线的斜率和截距分别为 m 和 k（图 3-9）。如果在不同温度下这些直线的斜率 m 均相同，则表明所测试样在给定的一组温度下其结晶机理是相同的。图 3-9 是 PET 样品在高于熔融温度进行相同时间热处理，然后以不同冷却速率进行 DSC 测量得到的曲线。

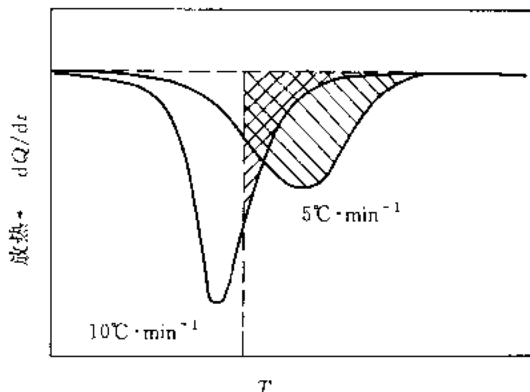


图 3-8 不同 ϕ 值的 DSC 结晶曲线

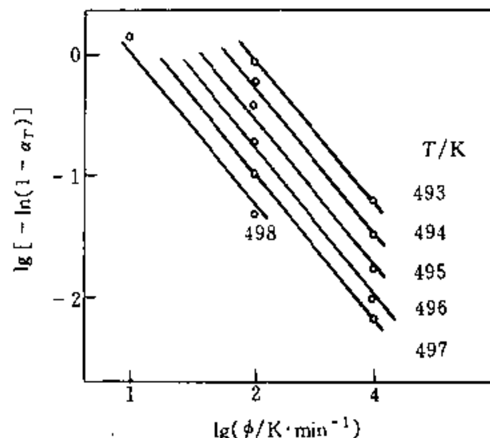


图 3-9 试样 PET 的 $\lg[-\ln(1-\alpha_T)]$对 $\lg\phi$ 曲线

结晶半时间为

$$t_{1/2}(T)=[\ln 2/k(T)]^{1/m} \tag{3-27}$$

（三）改进的 Ozawa 方法[21]

将 Avrami 方程和 Ozawa 方程联系起来考虑并注意到 $t=|T_0-T_t|/\phi$，这里 T_0 是起始温度，T_t 是 t 时刻时的温度。那么在某确定温度下，一种新的处理非等温结晶动力学方程为

$$\lg\phi=\lg F(T)-a\lg t \tag{3-28}$$

式中 $a=n/m$，n 是 Avrami 指数，m 是 Ozawa 指数，$F(T)=[k(T)/Z_t]^{1/m}$，Z_t 是 Avrami 速率常数。$F(T)$物理意义是单位时间内要达到某一结晶度时所必须选取的冷却速率值。由方程(3-28)，做 $\lg\phi$ 对 $\lg t$ 曲线图，可得一直线，该直线的斜率为 a 截距为 $\lg F(T)$。图 3-10 给出了 PEO/PBHE 共混物在不同结晶度下的 $\lg\phi$ 对 $\lg t$ 曲线。

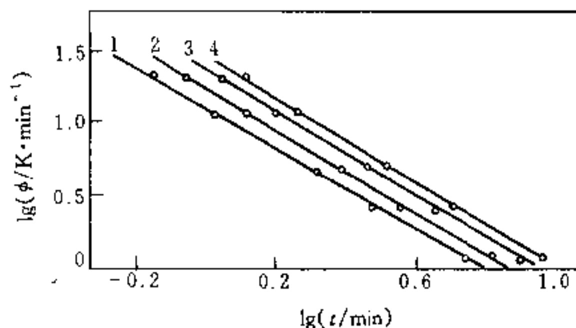


图 3-10 PEO/PBHE 的质量比 = 60/40 共混物在不同结晶度时的 $\lg\phi$ 对 $\lg t$ 曲线

1—$\alpha=27.1\%$；2—$\alpha=46.8\%$；3—$\alpha=71.6\%$；4—$\alpha=86.4\%$

（四）改进的 Avrami 方法[22]

为描述聚合物非等温结晶动力学，从改进的 1 级动力学反应模型出发，以便将描述等温结晶过程的 Avrami 方程扩展为可以表述非等温结晶过程。其最后方程为

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=k\alpha^{m}(1-\alpha) \tag{3-29}$$

这里 α 是在时刻 t 时的相对结晶度，k 是在给定温度下的结晶速率常数，指数 m 与确定的成核和生长机理有关，指数 m 和 Avrami 指数 n 之间的关系是 $m=(n-1)/n$。从方程 3-29 作 $\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)$ 对 $\ln\alpha$ 曲线，可以得到带有斜率为 m，截距为 k 的直线（图 3-11）。

五、树脂恒温固化反应动力学的一般描述[23,24]

可根据热固树脂固化反应动力学预估树脂的贮存稳定性和确定树脂合理的固化工艺条件。

供恒温固化研究的试样应是新制备的，例如将胺固化剂在连续搅拌下加到环氧化物中，呈清澈的均匀溶液，经真空脱气后立即置于 DSC 试样容器进行分析，或低温贮存备用。

试样量通常是(5～10)mg。可先以 5℃·min^{-1}测定升温 DSC 曲线，然后在固化放热反应的外推始点 T_e 以下 10℃（如 85℃）和放热峰起始边的中间（如 120℃）以下取 4 个恒温实验点，每两点相隔(5～10)℃，如 85、90、100 和 110℃。氮气流速为 30mL·min^{-1}。

树脂固化可分为 n 级反应和自催化反应，对于 n 级反应极大放热速率是出现在 $t=0$，而自催化反应极大放热速率出现在固化反应进行到 30%～40%处。

在若干假定条件下，由环氧-胺体系得到如下的速率表达式[23,24]：

$$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t=(\alpha k_a+k_c)(1-\alpha)(B-\alpha) \tag{3-30}$$

$$\frac{\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t}{(1-\alpha)(B-\alpha)}=\alpha k_a+k_c \tag{3-31}$$

式中　$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$——固化速率，s^{-1}；

α——环氧化物的转变分数；

k_a——在温度 T 时的（特定）自催化速率常数，s^{-1}；

k_c——在温度 T 时的（特定）催化速率常数，s^{-1}；

B——在体系中起始的胺与环氧的当量比。

k_a 和 k_c 可由 $\frac{(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)}{(1-\alpha)(B-\alpha)}\sim\alpha$ 图的斜率和截距分别求得。

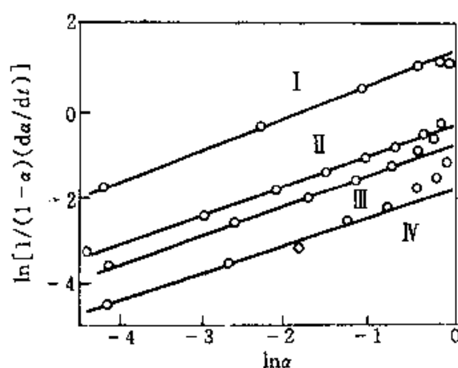


图 3-11　以不同催化剂制得的 PET 试样的 $\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)$ 对 $\ln\alpha$ 曲线

（图中Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ表示不同的催化体系）

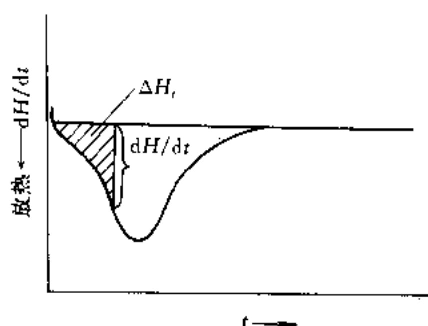


图 3-12　树脂恒温固化反应的模拟 DSC 曲线

对每条恒温 DSC 曲线至少应取 10 点的 ΔH_t 和 dH/dt（这些值的定义见图 3-12），然后除以总放热，便得到

$$\begin{cases}\dfrac{d\alpha}{dt}=\dfrac{dH/dt}{\Delta H_T} & (3\text{-}32)\\ \alpha=\Delta H_t/\Delta H_T & (3\text{-}33)\end{cases}$$

（3-30），（3-31）式中的 B 值可由出现放热峰时的转化率 α_p 按下式求得：

$$B=\frac{2\alpha_p-3\alpha_p^2}{1-2\alpha_p} \tag{3-34}$$

由几个恒温下的速率常数可由 Arrhenius 方程求得活化能和前置因子

$$k_a=Z_a e^{-E_a/RT} \tag{3-35}$$

$$k_c=Z_c e^{-E_c/RT} \tag{3-36}$$

式中　Z——前置因子，s^{-1}；

E——活化能，$J\cdot mol^{-1}$；

R——气体常数，$8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$；

T——热力学温度，K。

体系的玻璃化转变温度随固化反应的进行而升高，当达到固化温度时（如 $\alpha=0.5$），由于受到扩散控制使反应速率显著下降。

六、求解树脂固化反应动力学参数的方法[25~29]

（一）等速升温的差减微商法（Freeman-Carroll 法）

由描述树脂固化过程的一条等速升温 DSC 曲线，可按下式求解动力学参数：

$$\frac{\Delta\ln(dH/dt)}{\Delta\ln(A-a)}=n-\frac{(E/R)\Delta(1/T)}{\Delta\ln(A-a)} \tag{3-37}$$

式中　dH/dt——热流速率，$mJ\cdot s^{-1}$；

T——热力学温度，K；

A——DSC 曲线放热峰的总面积，cm^2；

a——在温度 T 时 DSC 曲线扫过部分的面积（图中的阴影部分），cm^2；

E——活化能，$kJ\cdot mol^{-1}$；

n——反应级数；

R——气体常数，$8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

除由图 3-13 求出 DSC 曲线总面积 A 而外，尚需求出至少在 10~20 个温度 T 时的热流速率 dH/dt 和部分面积 a，然后由相邻两点逐点求差商，画出 $\dfrac{\Delta\ln(dH/dt)}{\Delta\ln(A-a)}\sim\dfrac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta\ln(A-a)}$ 图，分别由其斜率和截距求出 E 和 n 值。

（二）等速升温的 Ellerstein 法

由树脂固化的一条等速升温 DSC 曲线，可按下式求解动力学参数：

$$T^2(S/h)=(E/R)-nT^2(h/r) \tag{3-38}$$

$$\begin{cases}h=(dH/dt)/\phi\\ S=(h_2-h_1)/dT\\ r=H_T-H\end{cases}$$

式中 dH/dt——热流速率，$mJ \cdot s^{-1}$；

ϕ——升温速率，$K \cdot min^{-1}$；

H_T——DSC 曲线放热峰总面积所代表的固化反应的总热量；

H——在温度 T 时 DSC 曲线部分面积所代表的热量；

E——活化能，$kJ \cdot mol^{-1}$；

n——反应级数；

R——气体常数，$8.314 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$。

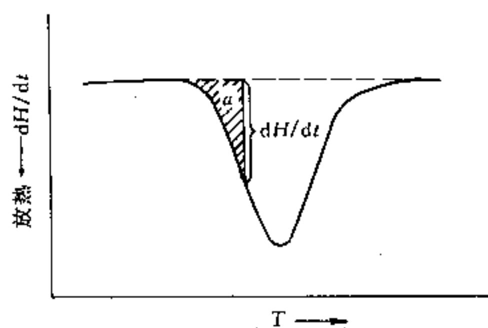


图 3-13 树脂固化反应的升温 DSC 曲线

如图 3-14 由某个升温速率 ϕ 的树脂固化 DSC 曲线求出总热量和在各个温度 T 时热流速率 dH/dt，以及部分面积所代表的热量 H，由 $T^2(S/h) \sim T^2(h/r)$ 图的截距和斜率分别求出 E 和 n 值。

图 3-15 是端羧基乙烯基聚四氢呋喃遥爪低聚物与苯乙烯固化反应的 $T^2(S/h) \sim T^2(h/r)$ 图，升温速率为 $5\ K \cdot mol^{-1}$，由此求出的 $n = 1.6$，$E = 59.3 kJ \cdot mol^{-1}$。

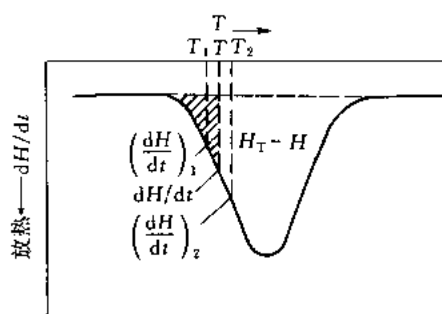


图 3-14 动力学方程中各量的定义

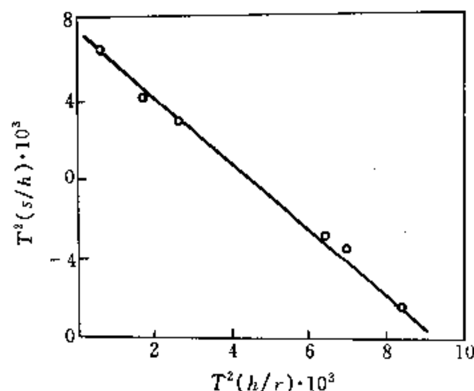


图 3-15 一种遥爪低聚物与苯乙烯固化反应的 $T^2(S/h) \sim T^2(h/r)$ 图

（三）等速升温等转化率的 Barton 法

由两个不同升温速率测得的树脂固化的 DSC 曲线，达到等转化率时，

$$\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right) = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{3-39}$$

式中 r——表示转化速率，$r = d\alpha/dt$；

r_1——升温速率 ϕ_1 时，达到等转化率时的转化速率$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_1$；

r_2——升温速率 ϕ_2 时，达到等转化率时的转化速率$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_2$；

T_1——升温速率 ϕ_1 时，达到等转化率时的温度；

T_2——升温速率 ϕ_2 时，达到等转化率时的温度；

E——活化能；

R——气体常数，$8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。

如图 3-16，在升温速率 ϕ_1，ϕ_2 时，如达到转化率 30%时，DSC 曲线上各自的温度和转化速率分别为 T_1，T_2 和 r_1，r_2。将这些数值代入上式，就可以求出 E 值。

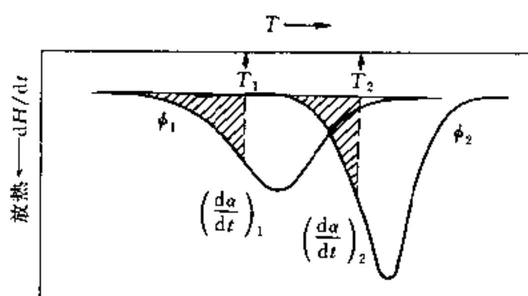


图 3-16　不同升温速率树脂固化的 DSC 曲线

(四) 极值求解法

对于树脂的升温固化反应，出现极大转化速率时的转化率 α_p 与升温速率 ϕ 无关，故可由不同升温速率的树脂固化 DSC 曲线的 α_p 值，采用等转化率法（即 Ozawa 法）求 E。Ozawa 法请参阅本手册的第一篇第三章第三节一（一）。并可由升温速率 ϕ 和出现极大转化速率时的温度 T_p，转化率 α_p 按 (3-40) 及 (3-41) 式分别求出 n 级反应与自催化反应的前置因子 Z。

n 级反应
$$Z=\frac{\phi E\exp(E/RT_p)}{RT_p^2[n(1-\alpha_p)^{n-1}]}\doteq\frac{\phi E\exp(E/RT_p)}{RT_p^2}\tag{3-40}$$

自催化反应
$$Z=\frac{\phi E\exp(E/RT_p)}{RT_p^2(2\alpha_p+2B\alpha_p-3\alpha_p^2-B)}\tag{3-41}$$

式中　B——化学计量参数，如胺、环氧的当量比。

也可按放热峰温的升温速率依赖性，由 Kissinger 法求解。请参阅本手册的第一篇第三章第三节一（二）。

如已知反应级数 n，还可按下式求 E，

$$E/n=\frac{RT_p^2}{(H_T-H_p)\ \phi}\cdot\left(\frac{dH}{dt}\right)_p\tag{3-42}$$

式中　ϕ——升温速率，$K\cdot min^{-1}$；

H_T——总热量；

H_p——DSC 曲线达峰值时的部分热量；

T_p——峰温，K；

$\left(\frac{dH}{dt}\right)_p$——峰值时的热流速率。

七、热分析动力学新进展

近 40 年非等温动力学有很大发展[30]，但由于沿用均相体系等温过程的某些理论，故对其适用性和可靠性一直有争议[31-33]。现简要介绍非等温动力学的一些新进展。

(一) 动力学模式函数

以往是假定反应物颗粒具有规整几何形状和各向同性反应活性，按控制反应速率的关键步骤，如产物晶核的形成和生长、相界面反应或产物气体的扩散等分别推导出动力学模式函数[34]。由于非均相反应本身的复杂性、实际试样颗粒几何形状和堆积的非规整性和反应物的多变性等，实测的 TA 曲线常与理想模式不符[35]。近年来 Koga 等[36]人提出了由于误用不适当的$f(\alpha)$而影响 E、A 数值的定量关系式，见式(3-43)。

$$\begin{cases} E_{app}/E = f(\alpha_p)F'(\alpha_p)/F(\alpha_p)f'(\alpha_p) \\ \ln\dfrac{A_{app}}{A} = \dfrac{E}{RT_p}\left[\dfrac{f(\alpha_p)F'(\alpha_p) - F(\alpha_p)f'(\alpha_p)}{f'(\alpha_p)F(\alpha_p)}\right] + \ln\dfrac{f(\alpha_p)}{F(\alpha_p)} \end{cases} \tag{3-43}$$

式中，E_{app}和A_{app}为由于误用不适当模式函数$F(\alpha)$而得到的表观活化能和表观指前因子，E、A和$f(\alpha)$则为体系真实的参数和模式，α_p为在最大反应速率T_p处的转化率。Sestak提出在理想模式$f(\alpha)$上引入一个"调节函数"[37]（Accomodation function）$a(\alpha)$使之更接近真实的反应动力学行为见式(3-44)。

$$h(\alpha) = f(\alpha)a(\alpha) \tag{3-44}$$

最简单的$h(\alpha)$形式为在理想模式$f(\alpha)$的表达式中引入分数指数N代替原来的整数指数n[38]。或用Sestak和Berggren[39]提出，后经Gorbatchev[12]进一步简化的经验模式式(3-45)：

$$h(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n \tag{3-45}$$

（二）动力学分析的新方法

近年来Malek等[34,40]提出了新的动力学分析方法，其步骤可概括如下：

(1) 求取活化能E　应用多重扫描速率法，如Ozawa法，Kissinger法等；可选用任一种或全部，再取其平均值。

(2) 确定动力学模式　用由实验数据转化成两个定义函数$y(\alpha)$和$z(\alpha)$，

$$y(\alpha) = (\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)\mathrm{e}^x \tag{3-46}$$

$$Z(\alpha) = \pi(x)(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)T/\phi \tag{3-47}$$

式中，$x = E/RT$；$\pi(x)$为Sinum-Yang提出的温度积分近似公式：

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \tag{3-48}$$

根据$Y(\alpha)$的曲线形状和其极大值处的α_m，结合TA曲线中峰温处的α_p，和$Z(\alpha)$在极大值处的α_p^∞值，确定$f(\alpha)$形式（见图3-17，图3-18）。

(3) 计算动力学幂指数n（和m）　根据不同的动力学模式，选用下列合适公式计算n或m：

RO(n)模式：

$$\alpha_p = 1 - \left(1 + \frac{1-n}{n}x_p\pi(x_p)\right)^{1/n-1} \tag{3-49}$$

JMA(m)模式：

$$n = 1/[1 + \ln(1-\alpha_m)], (n > 1) \tag{3-50}$$

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = 常量 - nE/RT, (n \leqslant 1) \tag{3-51}$$

SB(m,n)模式：

$$\ln[(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)\mathrm{e}^x] = \ln A + n\ln[\alpha^p(1-\alpha)] \tag{3-52}$$

$$m = pn \tag{3-53}$$

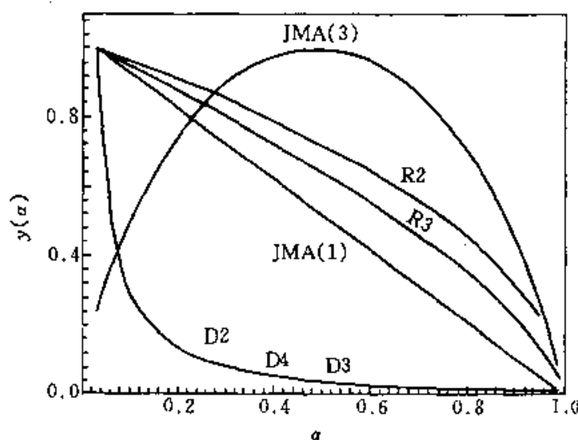


图3-17　几种典型动力学模式的$y(\alpha)$函数形状

$$p = \alpha_m/(1-\alpha_m) \tag{3-54}$$

(4) 计算指前因子A：用以下两式之一计算A，

$$A = -\beta x_p \exp(x_p)/T_p f'(\alpha_p) \tag{3-55}$$

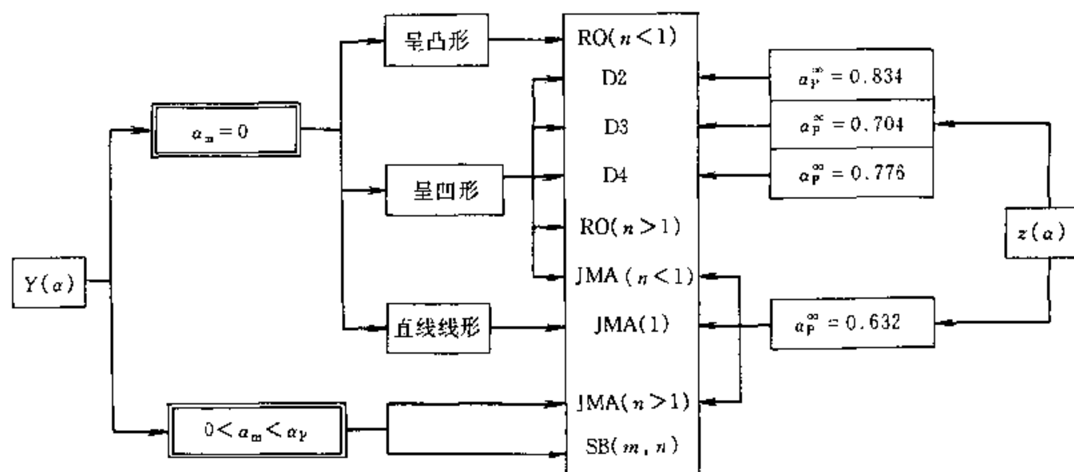


图 3-18　动力学模式确定示意图

或

$$A=y(\alpha)/f(\alpha) \tag{3-56}$$

用式（3-56）可验证在不同 α 处 A 的变化情况。

Malek 法的优点在于它从等转化率法求取 E 开始，然后循序渐进地获得完整的动力学结果，避免 $f(\alpha)$ 逐一尝试的麻烦和 E、A 及 $f(\alpha)$ 同时获得时动力学补偿效应[41,42]影响。

Popescu[43]提出对一组不同升温速率 ϕ 的 TA 曲线，不用相同 α 处的 T 或 $\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T$ 值，而用相同 T 处的 α 来进行分析。

Koga[44]提出当反应中出现自加热或自冷却现象而影响线性升温时，用 Friedman 法求得活化能 E，然后将 TA 数据外推至无穷高温度处获得 $f(\alpha)$ 和 A，该方法的使用以 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ 的热分解做了说明。Budrugeac[45]提出用温度级数的形式 $\alpha(T)=\sum C_iT^i$ 来拟合实验测得的精确的 α-T 曲线（在指定 α 范围内），用专用程序求取系数 C_i，再用 Friedman 法计算活化能，并以此核实尝试得到的 $f(\alpha)$ 的正确性，该方法在研究一水草酸钙脱水过程中所获得结果与等温法很为一致。Kim[46]利用 DTG 曲线的峰温、峰高、活化能 $E\phi$ 及 R_n 模式中 n 之间的关系来标征反应的动力学性质。Viswanath[47]最近提出“超定系统法”（Overdetermined system），此方法提出 TA 曲线上的每个数据点都应符合动力学方程，因此，若取出多于所求未知数的数据点时，可得到一个“超定方程组”，用最小二乘法处理就可获得 $f(\alpha)$，E 和 A。但该法也假设 $f(\alpha)$ 是单一的 R_n。

法国 J. Rouquerol 中心[48]通过控制反应过程中产物的逸出速率来控制反应速率，并出现了相应的动力学分析方法[49,50]。

第四节　热分析曲线及反应终点的判断

一、热分析曲线及其表示方法

热分析曲线可分成微商型（如 DSC，DTA，DTG 曲线等）和积分型（如 TG 曲线）这两种基本类型。

对于微商型热分析曲线（如 DTA 曲线，见图 3-19），可以起始温度 T_i，外推起始温度 T_e，峰温 T_p，终止温度 T_f 表示。但由于过程的热迟滞，真正的终止温度是 T_f'，而不是 T_f

（T_f'的判断方法，参见本节“二”)。其中的 T_i 重现性较差，与仪器的灵敏度有关。一般来讲，T_e，T_p 重现性好，更具特征性。峰高 h、峰面积 S 分别与反应速率、反应热成正比。提高升温速率则将反应推向更高温度快速进行，表现为峰高增大、峰宽变窄。

由 DTG 曲线更容易划分多阶反应过程，视其最低点为反应的分界，也可很容易地确定各阶段的极大反应速率（见图 3-20)。

图 3-19 DTA 模式曲线

图 3-20 DTG 模式曲线

至于积分型的 TG 曲线较为简单，请参阅有关资料[51]。

二、差热分析曲线（DTA 曲线）反应终点的判断[52,53]

结晶试样熔融过程结束后，DTA 曲线的温差 ΔT 将随时间 t 以指数函数降低（如图 3-21)，可表示为如下的关系式：

$$[\Delta T-(\Delta T)_a]=(\Delta T)_h e^{-\frac{1}{\tau}(t-t_p)} \tag{3-57}$$

式中 $\tau=RC_s$，R 为热阻，C_s 是试样的热容。其他各量的定义见图 3-21。因此，如以 $\ln[\Delta T-(\Delta T)_a]$ 对 $(t-t_p)$ 作图，便可得一直线。当从熔融峰高温侧的底沿逆查图 3-21 时，则偏离直线的那点，即为熔化的终点（C 点)。如果此直线一直可以外推到 $t=t_p$，而且截距等于 $\ln(\Delta T)_h$，则峰顶即为熔融过程的终点。高纯金属（如铟、铅等）的熔融 DTA 曲线就是如此。而聚乙烯的熔融终点是位于从峰顶回基线的 1/3 处。

图 3-21 吸热转变的 DTA 曲线

图 3-22 DTA 曲线方程的图解分析

三、DTA 热时间常数 RC_s 及最小分离温度 L 的测定

DTA 曲线方程可表示为[52]：

$$R\frac{dH}{dt}=(T_s-T_r)+R(C_s-C_r)\frac{dT_r}{dt}+RC_s\frac{d(T_s-T_r)}{dt} \tag{3-58}$$

式中　R——热阻，$K \cdot s \cdot J^{-1}$；

$\frac{dH}{dt}$——热流速率，$J \cdot s^{-1}$；

t——时间，s；

RC_s——热时间常数，s；

T_s, T_r——分别是试样和参比物的温度，K；

C_s, C_r——分别是试样和参比物连同其容器和支持器的热容，$J \cdot K^{-1}$。

(3-58) 式的第Ⅰ项是试样与参比物的温差，即 DTA 曲线上任意点的纵坐标值；第Ⅱ项是 DTA 曲线的基线方程，即在试样无热效应，而体系传热已达到稳态时基线相对于零线的偏移量，其大小取决于试样与参比物的热容差、体系热阻 R 及升温速率；第Ⅲ项是热时间常数 RC_s 与 DTA 曲线过任意点斜率 $d(T_s-T_r)/dt$ 的乘积，见图 3-22。

图中 a 点为峰起始点，b 点为峰顶点，其对应时间即 t_p，c 点为反应终点。由图 3-22 可见，曲线上任意点的切线与该点水平线段（RC_s）和由 RC_s 线段端点作的垂线构成一个直角三角形，竖直向直角边长为 $RC_s \cdot [d(T_s-T_r)/dt]$，即(3-58)式中的第Ⅲ项。底边 RC_s 越小，直角三角形越细长，DTA 峰尖陡，分辨率就越好。

设 $t=0$ 时，$\Delta T=\Delta T_p$(对终点为峰顶的情况，如高纯金属铟熔化的 DTA 曲线)；$\Delta T=\Delta T_c$(对终点为 c 点的情形，如聚乙烯熔融的 DTA 曲线)。对这两种情况，可分别按下式求解 RC_s：

$$\ln\Delta T_p-\ln\Delta T=\frac{1}{RC_s}\cdot t \tag{3-59a}$$

$$\ln\Delta T_c-\ln\Delta T=\frac{1}{RC_s}\cdot t \tag{3-59b}$$

将（$\ln\Delta T_p-\ln\Delta T$）对 t，或（$\ln\Delta T_c-\ln\Delta T$）对 t 作图，直线斜率的倒数即为 RC_s。表 3-8 为铟熔化的实测数据，得 $RC_s=6.1649$，相关系数 $r=0.9967$。

表 3-8　由铟熔化 DTA 曲线求取 RC_s 的数据[54]

t, s	ΔT, mm	$\ln\Delta T$	$\ln\Delta T_p-\ln\Delta T$	t, s	ΔT, mm	$\ln\Delta T$	$\ln\Delta T_p-\ln\Delta T$
0	68	4.220		14	10	2.303	1.917
2	58.5	4.069	0.151	16	7.2	1.974	2.246
4	45.5	3.818	0.402	18	5.2	1.649	2.571
6	35	3.555	0.665	20	4.0	1.386	2.834
8	25	3.219	1.001	22	2.5	0.916	3.304
10	20	2.996	1.224	24	1.5	0.405	3.815
12	13	2.565	1.655				

注：升温速率 $20K \cdot min^{-1}$，试样量 17.13mg。

并可按式 (3-60) 求出最小分离温度间隔 L，

$$L=\left(0.693RC_s+\frac{1}{2}t_p\right)\frac{dT_r}{dt} \tag{3-60}$$

式中　L——相邻两峰达到 50% 分离度时峰顶最小温度间隔，K；

t_p——从出峰点计算至峰顶的时间，s；

dT_r/dt——升温速率，$K \cdot s^{-1}$。

对于铟的熔化，代入实验值 $t_p = 24s$，则得 $L = 5.42K$。

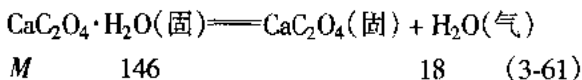
在相同条件下，DTA 曲线的 t_p 值越小，峰的起始边越陡；RC_s 越小，峰拖尾越轻，L 值也越小，峰窄，相邻两峰的分离也就更好。

第五节　分步反应 TG 数据的定量处理

一、含水草酸钙分步失重过程的定量测定

可对照理论失重量与试样的实测值，推断预想的各步反应。含水草酸钙 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 是一个很典型的例子[55]。如图 3-23 中 3 步失重量的测定值是 12%，32% 和 62%，它们与如下的反应过程完全相符：

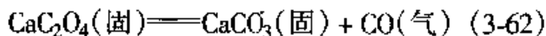
第 1 步，失水反应



$$CaC_2O_4 \cdot H_2O(固) = CaC_2O_4(固) + H_2O(气)$$
$$M \quad 146 \qquad\qquad\qquad 18 \tag{3-61}$$

$$失重量\ w = \frac{18}{146} \times 100\% = 12.3\%$$

第 2 步，草酸钙分解

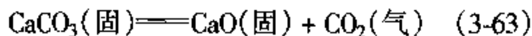


$$CaC_2O_4(固) = CaCO_3(固) + CO(气) \tag{3-62}$$

$$w = \frac{M_{CO}}{M_{CaC_2O_4 \cdot H_2O}} = \frac{28}{146} \times 100\% = 19.2\%$$

总失重量 $w = 12.3\% + 19.2\% = 31.5\%$

第 3 步，碳酸钙分解



$$CaCO_3(固) = CaO(固) + CO_2(气) \tag{3-63}$$

$$w = \frac{M_{CO_2}}{M_{CaC_2O_4 \cdot H_2O}} = \frac{44}{146} \times 100\% = 30.1\%$$

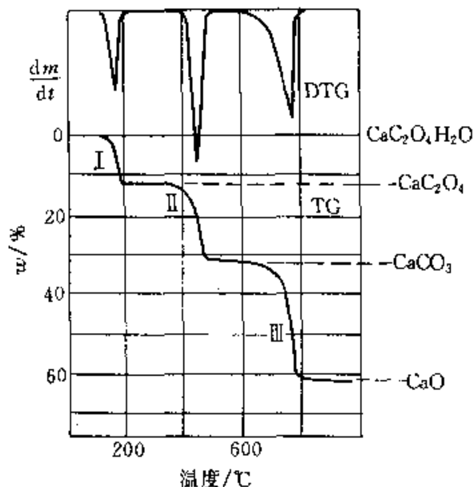


图 3-23　$CaC_2O_4 \cdot H_2O$ 的 TG-DTG 曲线

空气，升温速率 3℃·min⁻¹

$$总失重量\ w = (12.3 + 19.2 + 30.1)\% = 61.6\%$$

对于较难判断的反应过程，除做类似上述的计算外，尚需补以如 X-线衍射等结构分析的手段，予以验证。

二、五水硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）失水过程的高分辨 TG 测量

利用 TA Instruments 的高解析热重分析仪可以分辨试样在升温过程靠得较近的多阶质量变化。该仪器在设计上采用了高灵敏度的天平（感度 0.1μg）、水平通气，特别是根据试样失重速率的变化自动调整升温速率，以提高分辨率。

兹以五水硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）为例。图 3-24（a）是用普通的热天平以 20℃·min^{-1} 升温测定的 TG 曲线，在（70～250）℃失去 5 个结晶水，而 TG 曲线仅表现为两个失重阶段，第 2 阶为最后结晶水的失去，对前一阶段失 4 个结晶水的过程无法区分。

图 3-24（b）是用高解析的 2950 型 TGA 测定的 TG-DTG 曲线，表现出十分清晰的多阶失水过程（见 TG 曲线），DTG 曲线是明显分立的尖峰。

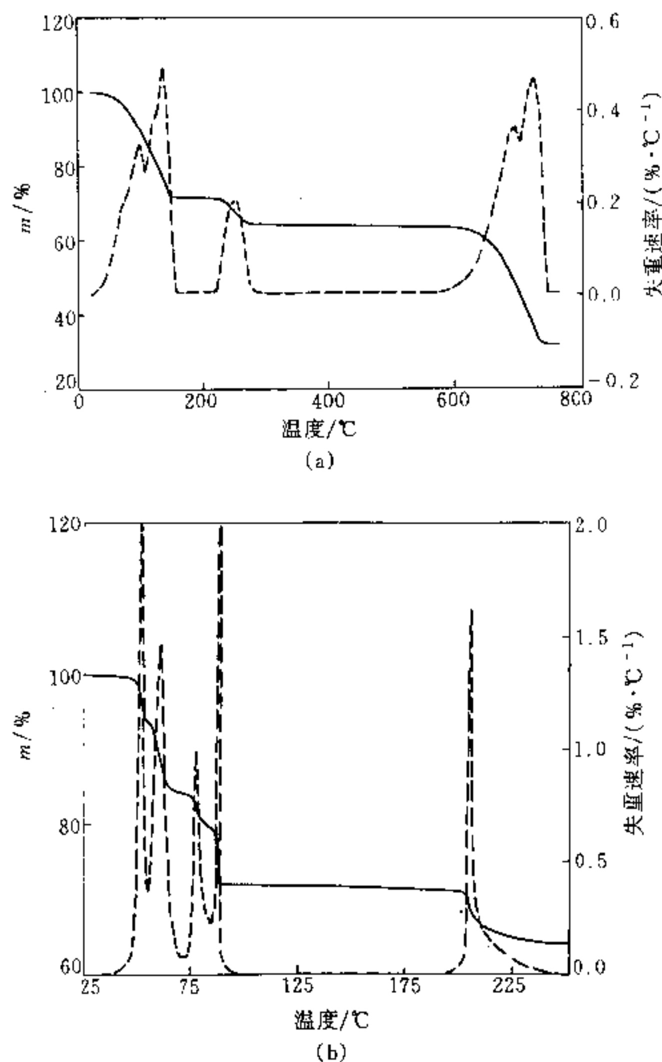


图 3-24　五水硫酸铜的 TG-DTG 曲线（a）与高解析 TG-DTG 曲线（b）[56]

参 考 文 献

1　Kotra R K，Gibson E K，Urbancic M A．Icarus，1982；**51**：593

2　Langer A M，Kerr P F．Du Pont Thermogram，1968；3（1）：1

3　市原祥次．见：日本热测定学会编．熱分析の基礎と応用（第 3 版）．東京：（株）リアライズ社，1994：40

4　Wiedemann H G，Bayer E．Topics in Current Chemistry，Berlin：Springer-Verlag，1978，Vol．77

5　黄克隆，贾允媛，花景才．矿物学报，1985；（3）：275

6　桃田道彦．见：日本热测定学会编．新熱分析の基礎と応用．东京：（株）リアライズ社，1989：44

7　Caldwell K M，Gallagher P K，Johnson D W．Thermochim Acta，1977；**18**：15

8　Criado J M．Thermochim Acta，1977；**19**：129

9　Sestak J．Talanta，1966；**13**：567

10　Certificate ICTA Certified Reference Materials for Differential Thermal Analysis from 125 to 940℃

11　Ozawa T．Bull Chem Soc Japan，1965；**38**，1881

12　Kissinger H E．Anal Chem，1957；**29**：1702

13　Freeman E S，Carroll B．J Phys Chem，1958；**62**：394

14 Reich L, Lee H T, Levi D W. J Polym Sci B, 1963; 1: 535

15 Fuoss R M, Sayler I O, Wilson H S. J Polym Sci, 1964; 2, 3147

16 Wendlandt W W. Thermal Analysis (3rd Edi). New York: John Wiley & Sons, 1986: 79

17 Hancock J D, Sharp J H. J Am Ceram Soc, 1972; **55** (2): 74

18 Ziabicki A. Appl Polym Sym, 1967; **6**: 1

19 Ozawa T. Polymer, 1971; **12**: 150

20 Xiaofu Xue, Baoquan Yang, Hongyun Li et al. Acta Polymerica Sinica, 1993; **5**: 589

21 Jieping Liu, Zhishen Mo, Yuchen Qi et al. Acta Polymerica Sinica, 1993; **1**: 1

22 Zhiying Zhang. Chinese J Polym Sci, 1993; **11**: 125

23 Horie K, Mita I, Kambe H. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1970; **8**: 1357

24 Sourous S, Kamal M R. Thermochim Acta, 1976; **14**: 41

25 李绍英,[硕士学位论文],长春:中国科学院长春应用化学研究所,1988;李绍英,韩孝族,刘振海等.应用化学,1997;**14** (1): 92

26 Prime R B. In: Turi E A ed. Thermal Characterization of Polymeric Materials. New York: Academic Press, 1981: 435

27 Shah P P, Parsania P H, Patel S R. Brit Polym J, 1985; **17** (4): 354

28 Patel R D, Patel R G, Patel V S. Brit Polym J, 1987; **19** (1): 37

29 Arora P B, Patel V S, Patel S R. Brit Polym J, 1987; **19** (5): 429

30 Flynn J H. Thermochim Acta, 1992; 203: 519

31 Prasad T P et al. Thermochim Acta, 1992; 203: 503

32 Vyazovkin S. Thermochim Acta, 1992; 211: 181

33 Flynn J H. Thermochim Acta, 1995; 256: 477

34 Sestak J. Malek J. Solid State Ionics, 1993; 63~65: 245

35 Ortega A. Thermochim Acta, 1996; 284: 379

36 Koga N et al. Thermochim Acta, 1991; 188: 333

37 Sestak J. J Thermal Anal, 1990; 36: 1977

38 Koga N. Tanaka H. J Thermal Anal, 1994; 41: 455

39 Sestak J. Berggren G. Thermochim. Acta, 1971; 3: 1

40 Malek J. Thermochim Acta, 1992; 200: 257

41 Lu Zhenrong et al. Thermochim Acta, 1995; 255: 281; 1992; 210: 205

42 Lu Zhenrong et al. J Thermal Anal, 1995; 44: 1391

43 Popescu C. Thermochim Acta, 1996; 285: 309

44 Koga N. Thermochim Acta, 1995; 258: 145

45 Budrugeac P et al. Thermochim Acta, 1996; 275: 193

46 Kim S. Park J K. Thermochim Acta, 1995; 264: 137

47 Viswanath S G. Gupta M C. Thermochim Acta, 1996; 285: 259

48 Rouquerol J. Thermochim Acta, 1989; 144: 209

49 Ortega A et al. Thermochim Acta, 1994; 235: 197; 247: 321

50 Tanaka H. Netsu Sokutei, 1992; 19 (1): 32

51 国家标准 GB 6425—86,热分析术语

52 Gray A P. In. Porter R F, Johnson J M eds. Analytical Calorimetry. New York: Plenum, 1968: 209

53 于伯龄,姜胶东.中国化学会第二届溶液化学、化学热力学、热化学及热分析学术论文报告会论文摘要汇编,武汉,1984: 547

54 于伯龄,姜胶东.北京服装学院学报,1991; **11** (2): 68

55 Dodd J W, Tonge K H. Thermal Methods. London: John Wiley & Sons, 1987

56 TA Instruments. TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer 的技术资料

第四章 热分析技术对各种转变的测定

第一节 玻璃化转变的测定

一、玻璃化转变温度 T_g 的 DTA 或 DSC 测定法[1,2]

物质在玻璃化转变温度 T_g 前后发生比热容的变化，DSC(或 DTA)曲线通常呈现向吸热方向的转折，或称阶段状变化(偶呈较小的吸热峰)，可依此按经验作法确定玻璃化转变温度。

由于玻璃化转变温度与试样的热历史和实验条件有关，测定时须按如下的统一的规程实施。

(1) 测定前将试样在温度 (23±2)℃、相对湿度 (50±5)%放置 24 h 以上（或按其他商定的条件），进行状态调节。

(2) 称约 10 mg 试样（称准到 0.1 mg），试样含有大量填充剂时，聚合物量应有 (5～10) mg。并且，应注意到如试料各部位的细微结构各异而测定结果会有所不同时，试样应取自有代表性的部位。

(3) 将经状态调节后的试样放入 DSC 或 DTA 装置的容器中，对于非晶态试样加热到至少高于玻璃化转变终止点温度约 30℃的温度。对于结晶试样则加热到至少比熔融峰终止温度高约 30℃的温度。在该温度保持 10 min 后，急剧冷却到比玻璃化转变温度低约 50℃的温度。

(4) 装置在比玻璃化转变温度低约 50℃的温度保持到稳定之后，以 20K·min^{-1}的升温速率加热到比转变终止温度高约 30℃的温度，记录 DTA 和 DSC 曲线。仪器灵敏度调节到转变前后纵轴方向的变动居记录纸满刻度的 10%以上。为防止试样的氧化，实验过程可通入氮气，其流速始终保持在 (10～50) ml·min^{-1}范围内不变，连续通入。

(5) 玻璃化转变温度 T_g 的读取方法（见图 4-1）。

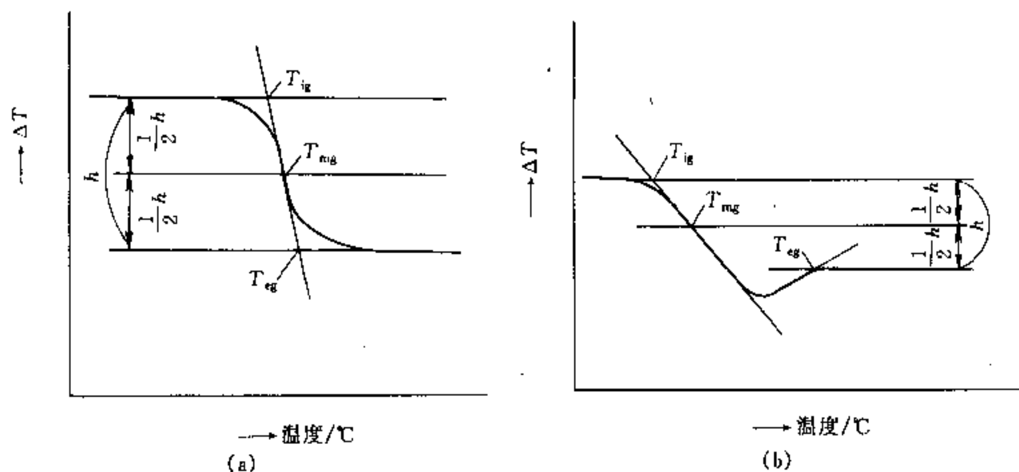


图 4-1 玻璃化转变温度的确定

(a) 阶段状变化的情形；(b) 阶段状变化在高温侧呈现峰的情形

i）中点玻璃化转变温度（T_{mg}）：在纵轴方向与前、后基线延长线成等距的直线和玻璃化转变阶段状变化部分曲线的交点温度。

ii）外推玻璃化转变起始温度（T_{ig}）：低温侧基线向高温侧延长的直线和通过玻璃化转变阶段状变化部分曲线斜率最大点所引切线的交点温度。

iii）外推玻璃化转变终止温度（T_{eg}）：高温侧基线向低温侧延长的直线和通过玻璃化转变阶段状变化部分曲线斜率最大点所引切线的交点温度。另外，在阶段状变化的高温侧出现峰时，则外推玻璃化转变终止温度（T_{eg}）取高温基线向低温侧延长的直线和通过峰高温侧曲线斜率最大点所引切线的交点温度。

对同一试样，重复测定 T_g 值相差在 2.5℃之内，不同实验室的测定值可相差 4℃。

二、PET/ABS 共混物玻璃化转变的 MDSC 测定

通过将两种（或两种以上）聚合物共混来改善如工程塑料制件的抗冲击等项性能是目前高分子材料科学引人注目的一个重要方面。相应地，要求人们快速判定某些共混物成分（及其量组成），这对于那些有明显分离的转变温度（诸如聚乙烯/聚丙烯的结晶熔融以及玻璃化转变）的共混物而言，传统的 DSC 是很有效的表征手段。然而，有些共混物的转变温度不是明显分立的，难于用以往的方法精确判断。

例如，图 4-2 是聚对苯二甲酸乙二醇酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（PET/ABS）共混物的 DSC 曲线。一次升温的 DSC 曲线分别在 67℃、121℃和 235℃观察到 PET 的玻璃化转变、冷结晶和熔融这 3 个转变，而未观测到 ABS 的任何转变；以 10℃·min^{-1}降温后二次升温的 DSC 曲线也仅观察到在 106℃（T_g）和 238℃（T_m）这两个转变，仅凭这些结果，很难解释这些变化，尤其是观测到的玻璃化转变温度表面上的变动。

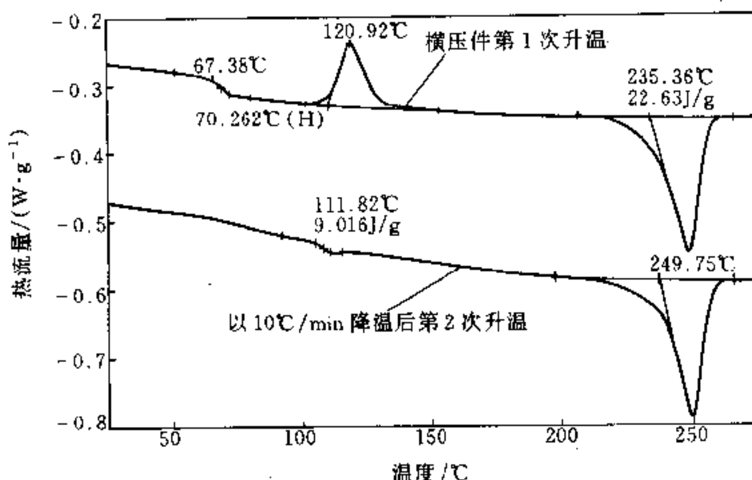


图 4-2 PET/ABS 共混物的 DSC 曲线[3]

试样量 9.22 mg，氮气氛，升温速率 10℃·min^{-1}

对于图 4-3 的 MDSC 曲线所观察到的现象，玻璃化转变是可逆的，而冷结晶是不可逆的。因此，将总的热流量分解成可逆和不可逆两部分，可区分具有不同性质而相互重叠的热效应。这时不可逆曲线仅呈现与 PET 冷结晶有关的放热，以及与松弛现象有关的在约 70℃的弱吸热；可逆曲线表现出两个转变，即 PET 的玻璃化转变（67℃），以及与 ABS 有关的一

个次级玻璃化转变（在105℃）。在传统的DSC曲线上，这后一个玻璃化转变是被PET的冷结晶峰所掩盖，因此只是在二次升温的DSC曲线上才能观察到。

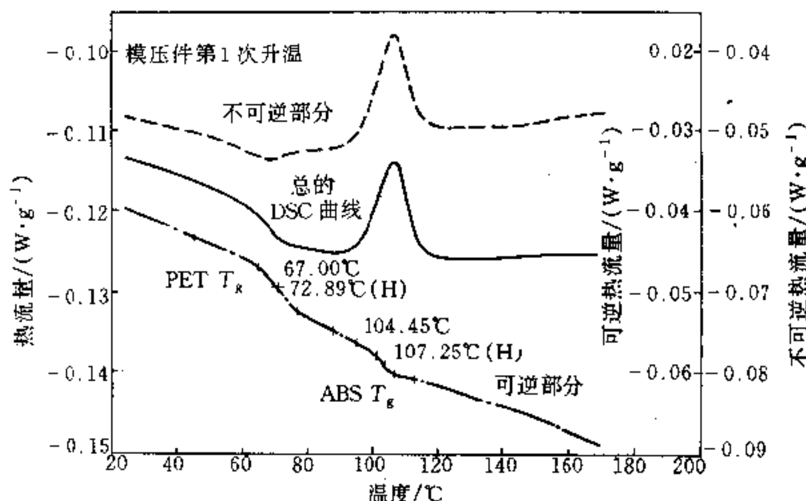


图4-3 PET/ABS共混物的MDSC曲线[3]

试样量8.46 mg，氮气氛，升温速率2℃·min^{-1}调制振幅±1℃，周期60 s

三、高聚物玻璃化转变温度与增塑剂

增塑剂可降低硬质塑料的玻璃化转变温度，兹以聚氯乙烯(PVC)-邻苯二甲酸二辛酯(DOP)混合物为例（见表4-1）。

表4-1 PVC-DOP混合物 T_g[4]

试样编号 No.	增塑剂的质量分数/%	T_g /K	$T_g^{-1}/10^{-3}K^{-1}$	试样编号 No.	增塑剂的质量分数/%	T_g /K	$T_g^{-1}/10^{-3}K^{-1}$
1	0(PVC)	368	2.72	4	40	239	4.18
2	20	303	3.30	5	50	222	4.50
3	30	270	3.70	6	100(DOP)	183	5.46

如果增塑剂与聚合物是相容的，两种物质的混合物应是具有单一玻璃化温度的一种均相共混物，从理论上讲增塑体系的玻璃化转变温度遵从如下方程[5]：

$$\frac{1}{T_g}=\frac{w_1}{T_{g1}}+\frac{w_2}{T_{g2}} \tag{4-1}$$

式中 T_g——混合物的玻璃化转变温度，K；

w_1，w_2——聚合物、增塑剂的质量分数；

T_{g1}，T_{g2}——聚合物、增塑剂的玻璃化转变温度，K。

增塑剂的存在不仅降低了聚合物的 T_g，还会使玻璃化转变温区变宽。

对于无规共聚物，玻璃化温度与共聚物组成间的关系遵从与相容聚合物-增塑剂体系相同的规律，这两个体系分别是由聚合物-增塑剂和聚合物1-聚合物2这两个组分所构成。相容聚合物共混物的这类关系也可用其他关系式表示[6~9]。

四、聚合物玻璃化转变温度与分子量的关系

当聚合物的分子量较低时，玻璃化转变温度 T_g 随分子量的增大而提高。以聚苯乙烯为例，示于表 4-2。

表 4-2 聚苯乙烯的玻璃化转变温度与分子量的关系[10]

试样编号	$\overline{M}_w$	T_g/℃	$\frac{1}{\overline{M}_w}\times10^5$	试样编号	$\overline{M}_w$	T_g/℃	$\frac{1}{\overline{M}_w}\times10^5$
1	6200	89.84	16.13	5	107000	105.96	0.93
2	10200	96.76	9.80	6	186000	106.43	0.54
3	16700	101.01	5.99	7	422000	106.97	0.24
4	42800	104.82	2.34				

聚合物玻璃化转变温度与分子量之间遵从如下关系：

$$T_g = T_{g\infty} - C/\overline{M}_w \tag{4-2}$$

式中 T_g——玻璃化转变温度；

$T_{g\infty}$——分子量为无穷大时高聚物的 T_g；

$\overline{M}_w$——重均分子量；

C——常量。

从表 4-2 中数据可见，当分子量超过某一临界值时，则 T_g 几乎不再改变。

五、热焓松弛[11~13]

玻璃态聚合物通常是处于非平衡态，在热力学性质上存在过剩体积和过剩焓，令其处于比 T_g 略低的温度时，此过剩量逐渐降低，且逐渐趋于理想的平衡值。同时引起聚合物力学性质的变化。

对于淬火玻璃态试样，达到 T_g 时仅观察到热容的阶段状变化；而对退火的玻璃态试样，除此尚可观察到热容峰。这相应于热容的快速转换。吸热峰面积随退火而增大，T_g 向较高温度推移（见图 4-4）。

图 4-5 表示淬火（实线）和退火（虚线）试样比热容的变化（DSC 法）。图中的 T_a 和 T_g 分别表示退火和玻璃化转变温度。

淬火玻璃态试样的过剩焓 ΔH_0 可以下式表示：

$$\Delta H_0 = \Delta G_p\ (T_g - T_a) \tag{4-3}$$

式中 ΔG_p —— T_g 转变时液态和玻璃态的比热容之差。

另一方面，在退火时的松弛焓 ΔH_d 可表示成：

$$\Delta H_d = \int_{T_a}^{T_f}(C_{p_a})\mathrm{d}T - \int_{T_a}^{T_f}(C_{p0})\mathrm{d}T \tag{4-4}$$

式中 C_{p_a}——退火试样的比热容；

C_{p0}——淬火试样的比热容。

在温度 T_a 经时间 t 退火试样的过剩焓 ΔH_t 是

$$\Delta H_t = \Delta H_0 - \Delta H_d \tag{4-5}$$

可以（4-6）式比较玻璃态聚合物的松弛时间：

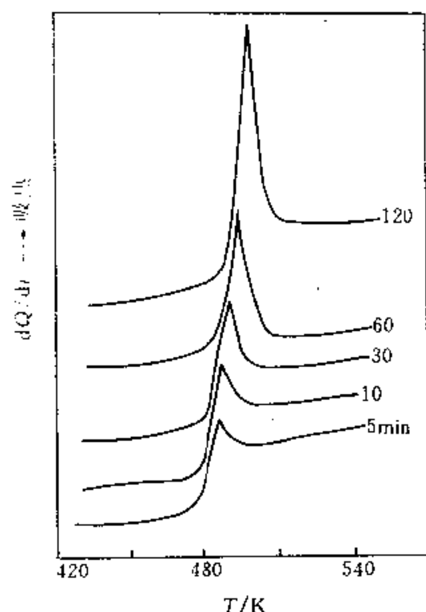


图 4-4 苯酰化 PPO（苯酰化度：以摩尔分数表示为 31.0%）与 PPO 共混物 475K 退火不同时间的 DSC 曲线[10]

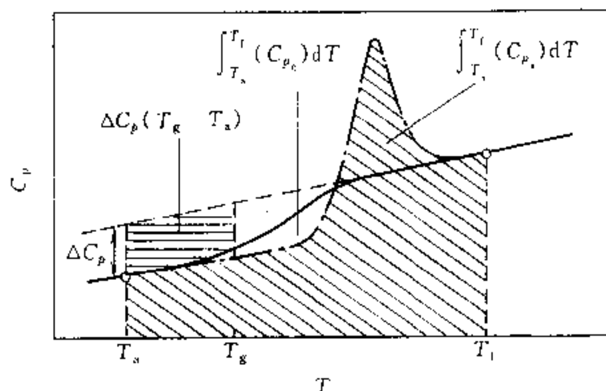


图 4-5 淬火（实线）和退火（虚线）试样比热容变化的示意图

$$\Delta H_t=\Delta H_0\exp(-t/\tau) \tag{4-6}$$

式中　τ ——松弛时间；

t——在温度 T 的退火时间。

(4-6) 式可写成

$$\ln\ (\Delta H_t/\Delta H_0)\ =-t/\tau+\text{常量} \tag{4-7}$$

则松弛时间 τ 为

$$\tau^{-1}=-\mathrm{d}[\ln(\Delta H_t/\Delta H_0)]/\mathrm{d}t \tag{4-8}$$

如以 $\tau_{(1/2)}$表示过剩焓降低一半所需的时间，则 $\tau_{(1/2)}$与退火温度的倒数遵从 Arrhenius 方程。

$$\tau_{(1/2)}^{-1}=A\ \exp(-E_a^*/RT) \tag{4-9}$$

式中　E_a^* ——焓松弛的表观活化能。

这样求得的几种聚甲基丙烯酸酯的 E_a^* 为（300～400）kJ·mol^{-1}[12]。

六、WLF 方程中的分子常数 C_1 和 C_2

高聚物在玻璃化转变区的松弛时间与温度的关系可以用 WLF 方程予以描述。同次级松弛不同，高聚物在玻璃化转变区以 $\ln\tau$ 对 $1/T$ 作图得不到线性关系图。这表明高聚物玻璃化转变的活化能并不是常数，而是温度的函数。这是高聚物玻璃化转变有别于次级松弛的一个重要特征。高聚物次级松弛的温度与松弛时间之间的关系可用 Arrhenius 方程来描述，而玻璃化转变只能用 WLF 方程来描述：

$$\lg a_T=\lg\frac{\tau(T)}{\tau(T_0)}=-\frac{C_1(T-T_0)}{C_2+T-T_0} \tag{4-10}$$

式中，τ 是松弛时间，可以从下式计算

$$\tau = \frac{1}{2\pi f} \tag{4-11}$$

式中　f——测试频率，Hz；

T_0——参考温度，K；

a_T——移动因子。

WLF 方程可以变换成下式：

$$-\frac{1}{\lg a_T} = \frac{1}{C_1} + \frac{C_2}{C_1}\,\frac{1}{T - T_0} \tag{4-12}$$

以 $-1/\lg a_T$ 对 $1/T - T_0$ 作图，可以从直线的斜率和截距求出高聚物的分子参数 C_1 和 C_2。一些高聚物在玻璃态的 C_1 和 C_2 值如表 4-3。

表 4-3　WLF 方程中的分子参数 C_1 和 C_2

高　聚　物	C_1/℃	C_2/℃	高　聚　物	C_1/℃	C_2/℃
聚异丁烯	16.6	104.4	丁苯共聚物	20.3	25.6
聚醋酸乙烯酯	15.6	46.8	丁基橡胶	16.8	108.6
聚苯乙烯	13.3	47.5	乙丙共聚物	13.1	40.7
	13.7	50.0	聚氨酯橡胶	15.6	32.6
聚 α-甲基苯乙烯	13.7	49.3	聚甲基丙烯酸甲酯	34.0	80.0
聚丙烯酸甲酯	18.1	45.0	聚甲基丙烯酸乙酯	17.6	65.5
聚 1-己烯	22.2	20.2	聚甲基丙烯酸丁酯	17.0	96.6
聚二甲基硅烷	6.1	69.0	聚甲基丙烯酸己酯	17.8	129.4
聚氧丙烯	16.2	24.0	聚甲基丙烯酸辛酯	16.1	107.3
聚 1，4-丁二烯	11.2	60.5			
	11.3	60.0			
	12.7	35.5			

移动因子 a_T 可以从动态力学性能谱或介电松弛谱进行计算。做为一例子，图 4-6 给出 COVTPU50St50 AB 交联聚合在 T_g 附近其介电松弛时间与温度的关系，$-(\ln a_T)^{-1}$ 对 $(T - T_0)^{-1}$ 的直线关系如图 4-7。从这些图中所测定该聚合物的两个分子参数 $C_1 = 12.4$℃，$C_2 = 56.4$℃。

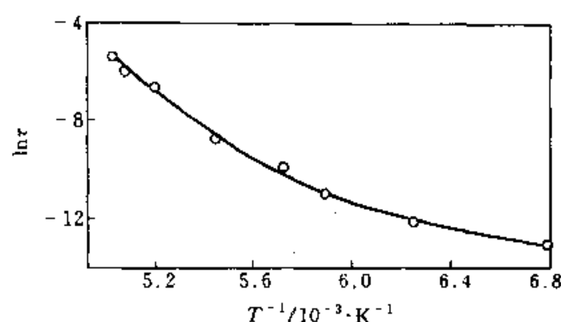


图 4-6　AB 交联聚合物 COVTPU50St50 的松弛时间与温度的关系[14]

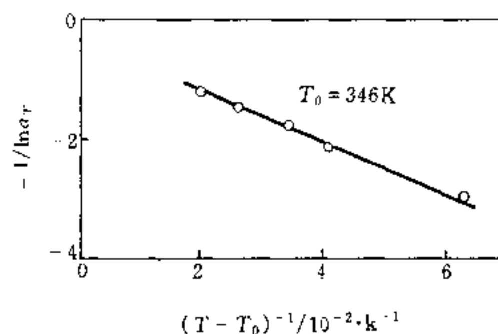


图 4-7　AB 交联聚合物 COVTPU50St50 的 $-(\ln a_T)^{-1}$ 对 $(T - T_0)^{-1}$ 图

这些结果是将 T_g 选择为参考温度 T_0，WLF 方程适合的温度范围是从 T_g 到 $T_g + 100$℃。

通过测量大量高聚物的 C_1 和 C_2 值，得到它们的统计平均值，分别为 17.44℃和 51.6℃。一般地情况下，不宜采用这种普适值，因为许多高聚物的 C_1、C_2 值同它们偏离太大。我们将参考温度 T_0 选择为 $T_g+[(50\sim100)℃]$，C_1 和 C_2 的普适值将变为 $C_1=8.86℃$，$C_2=101.6℃$。此时的 WLF 方程可写作：

$$\lg a_T=-8.86(T-T_0)/(101.6℃+T-T_0) \tag{4-13}$$

当然，最好是从实验中直接测定 C_1 和 C_2 值。

当参考温度从 T_0 变到另一数值 T_1 时，C_1 和 C_2 值也将随之变化，并可依据下式计算：

$$C_1^0=C_1^1/(C_2^1+T_0-T_1)$$

$$C_2^0=C_2^1+T_0-T_1$$

七、高聚物玻璃化转变区的松弛活化能

高聚物玻璃化转变区的松弛活化能 E_a 不同于次级松弛，不能用 Arrhenius 方程求得，而必须用 WLF 方程求得：

$$\lg a_T=\lg\frac{\tau(T)}{\tau(T_0)}=\frac{-C_1(T-T_0)}{C_2+T-T_0} \tag{4-10}$$

$$\tau=1/2\pi f \tag{4-11}$$

式中 a_T——移动因子；

τ——松弛时间，s；

T_0——参考温度，℃；

C_1——高聚物的分子参数；

C_2——高聚物的分子参数，℃。

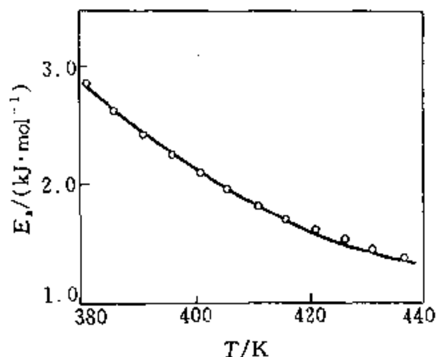


图 4-8　端羟基聚丁二烯/甲基丙烯酸甲酯 AB 交联聚合物在玻璃化转变区其松弛活化能随温度的变化[14]

根据松弛活化能的定义则有：

$$E_a=\frac{d(\ln a_T)}{d(1/T)}=\frac{2.303C_1C_2RT^2}{(C_2+T-T_0)^2} \tag{4-14}$$

式中 R 为气体常数，$8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

端羟基化的聚丁二烯/甲基丙烯酸甲酯 AB 交联聚合物在玻璃化转变区松弛活化能随温度的变化如图 4-8 所示。用动态力学分析方法测得的、这个聚合物的分子参数 $C_1=8.77K$，$C_2=85.07K$，$T_g=340K$，参考温度 T_0 选择为 381K。

八、高聚物的转变温度 T_2、自由体积分数及其热膨胀系数

每克高聚物的总体积 V 是其自由体积 V_f 和"占有体积" V_0 之和。自由体积分数 f_s 是一个无因次的物理量，定义为

$$f_s=\frac{V_f}{V}$$

自由体积分数 f，它的热膨胀系数 α_f 同高聚物分子参数 C_1、C_2 之间有如下关系

$$f_g=\frac{1}{2.303C_1} \tag{4-15}$$

式中 f_g 是高聚物在玻璃化转变温度时的自由体积分数。当 $T>T_g$ 时，高聚物的自由体积分

数 f_s 可按下式计算：

$$f_s = f_g + \alpha_f \ (T - T_g) \tag{4-16}$$

$$\alpha_f = \frac{f_s}{C_2} \tag{4-17}$$

式中的 C_1 和 C_2 就是 WLF 方程中的分子参数，参考温度是 T_g。测得了高聚物的 T_g、C_1 和 C_2 值，f_g、f_s 和 α_f 就可以通过计算得到。

高聚物粘度 η 与温度之间的关系可用下式描述：

$$\lg a_T = \lg\left[\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)}\right] = -\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \tag{4-18}$$

WLF 方程可用于描述高聚物的粘度 η 与温度之间的关系。高聚物的特征转变温度 T_2 可从下式计算：

$$C_2 + T_2 - T_g = 0 \tag{4-19}$$

即

$$T_2 = T_g - C_2 \tag{4-20}$$

高聚物在 T_2 温度下其粘度变成无限大，所有的分子运动都被冻结。

高聚物的 T_g、C_1 和 C_2 的测定方法在前文中已予以描述。

以聚丁二烯/甲基丙烯酸甲基 AB 交联聚合物为例，测得的 $T_g = 340\text{K}$，$C_1 = 8.77$，$C_2 = 85.07℃$。由此计算得到 $f_g = 0.0256$，在 381K 时的 $f_s = 0.0495$，$\alpha_f = 5.82 \times 10^{-4}/\text{K}$，$T_2 = 254.93\text{K}$[14]。

第二节 结晶与熔融的测定

一、熔融和结晶温度的 DTA 或 DSC 测定法[1,2]

由试样 DTA 或 DSC 曲线的熔融吸热峰和结晶放热峰可确定各自的转变温度。为消除热历史的影响，并考虑到在升、降温过程过热、过冷和再结晶等的作用，实验可按如下规程进行。

(1) 测定前将试料在温度 (23±2)℃、相对湿度 (50±5)%放置 24 h 以上，进行状态调节。

(2) 称约 10 mg 试样（称准到 0.1 mg），试料含有大量填充剂时，被测物量应有 (5～10) mg。试样应具有代表性。

(3) 将经状态调节后的试样放入 DSC 或 DTA 装置的容器中，升温到此熔融峰终止时温度高约 30℃的温度熔融，在该温度保持 10 min 后，以 5℃·min^{-1}或 10℃·min^{-1}的降温速率冷却到比出现转变峰至少低约 50℃的温度。

(4) 测定熔融温度与结晶温度。

① 熔融温度的测定：首先要在比熔融温度低约 100℃的温度使装置保持到稳定之后，以 10℃·min^{-1}的升温速率加热到比熔融终止时的温度高约 30℃，记录 DTA 或 DSC 曲线。按上述 (3) 测定熔融温度时，在进行状态调节后应立即使装置稳定下来，以 10℃·min^{-1}的升温速率加热到熔融峰以上约 30℃的温度，记录 DTA 或 DSC 曲线。

② 结晶温度的测定：按上述操作加热到比熔融峰终止时温度高约 30℃的温度，在该温度保持 10 min 后，以 5℃·min^{-1}或 10℃·min^{-1}的降温速率冷却到比结晶峰终止时温度低约 50℃的温度，记录 DTA 或 DSC 曲线。另外，当结晶缓慢持续进行，结晶峰低温侧的基线难

于决定时，可结束实验。

仪器灵敏度调节到可记录整个 DTA 或 DSC 曲线，峰高要居记录纸满刻度 25%以上。氮气流量在 10～50 ml·min^{-1}范围内适当设定，并保持不变。

(5) 熔融温度和结晶温度的读取方法（见图 4-9，图 4-10）。

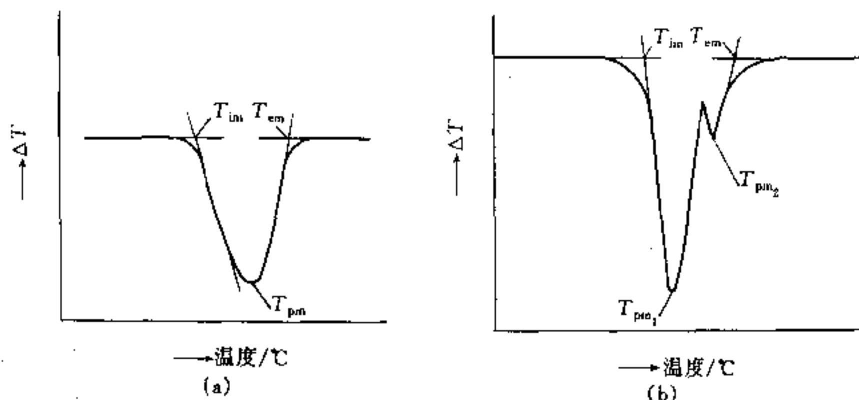


图 4-9 熔融温度求法

(a) 呈单一峰；(b) 存在两个以上重叠峰

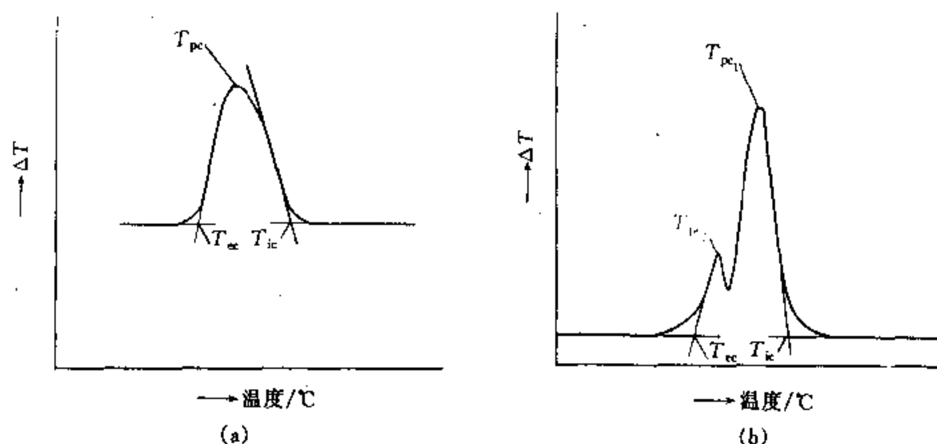


图 4-10 结晶温度求法

(a) 呈单一峰；(b) 存在两个以上重叠峰

① 熔融温度的求法：熔融峰温（T_{pm}）取熔融峰顶温度；外推熔融起始温度（T_{im}）是取低温侧基线向高温侧延长的直线和通过熔融峰低温侧曲线斜率最大点所引切线的交点的温度；外推熔融终止温度（T_{em}）是取高温侧基线向低温侧延长的直线和通过熔融峰高温侧曲线斜率最大点所引切线的交点温度。呈现两个以上独立的熔融峰时，求出各自的 T_{pm}，T_{im} 和 T_{em}。另外，熔融缓慢发生，熔融峰低温侧的基线难于决定时，也可不求出 T_{im}。

② 结晶温度的求法：结晶峰温（T_{pc}）取结晶峰顶温度；外推结晶起始温度（T_{ic}）取高温侧基线向低温侧延长的直线和通过结晶峰高温侧曲线斜率最大点所引的切线的交点温度；外推结晶终止温度（T_{ec}）取低温侧基线向高温侧延长的直线和通过结晶峰低温侧曲线斜率最大点所引起切线的交点温度。呈现两个以上的独立结晶峰时，则求出各自峰的 T_{pc}，T_{ic}和 T_{ec}。另外，存在两个以上重叠峰时，则求出 T_{ic}，若干个 T_{pc}和 T_{ec}。再有，结晶缓慢持续发

生，结晶峰低温侧的基线难于决定时，也可不求出 T_{ec}。

二、结晶高聚物平衡熔点的测定

1．原理

结晶高聚物的平衡熔点 T_m^0 定义为分子量无限大时，完善结晶纯粹高聚物的熔融温度。由 Hoffman-Weeks 方程[16]求得：

$$T_m = T_m^0(1-1/r) + T_c/r \tag{4-21}$$

式中　r——L 与 L^* 的比值；

L——高聚物结晶折叠链片层最后厚度，nm；

L^*——高聚物结晶折叠链片层最初厚度，nm

T_m——高聚物的结晶熔点，K；

T_c——高聚物的等温结晶温度，K。

如果 r 不随结晶度而变化，满足这一条件，以 T_m 对 T_c 作图，得一直线。这条直线与 $T_m = T_c$ 直线交点所对应的温度即为该高聚物的 T_m^0。

2．实验操作方法

(1) 选择 0.3 mm 以下厚度的高分子膜或 5 mg 左右的粉末试样放置于两片盖薄片之间，用摄子将试样置于恒温的热板上，使试样充分熔化，用摄子按压盖簿片使试样流动均匀。

(2) 迅速将熔化完全的试样转移到恒温的热台中，在该结晶温度 T_c 下使试样结晶完全。

(3) 取 0.5 mg 左右的试样用 DSC 测定其结晶熔点 T_m。

(4) 以 T_m 对 T_c 作图，所得直线与 $T_m = T_c$ 直线交点即为该试样的 T_m^0。

图 4-11 为聚偏氟乙烯的 Hoffman-Weeks 图。它的 α 晶型的结晶平衡熔点 T_m^0 为 474.1K。较高结晶温度 T_c 下得到的试样数据是十分重要的，高度过冷的试样往往测不准。

全部实验过程也可采用 DSC 按如下步骤进行：

(1) 取 0.5 mg 左右试样置于 DSC 试样池中；

(2) 迅速升温至高聚物的熔点以上并恒温一段时间（时间长短视试样而定）以消除试样热历史的影响；

(3) 迅速降温（$-100℃\cdot min^{-1}$）至 T_c 并在该温度下使试样等温结晶完全；

(4) 以 $10℃\cdot min^{-1}$ 速率升温测定高聚物的熔点 T_m；

(5) 用与热台恒温结晶同样的方法计算高聚物的平衡熔点 T_m^0；

(6) 所有的试验均在 N_2 保护下完成。

当等速升温测定试样 T_m 过程中有重结晶现象时，重结晶的部分在进一步升温过程中会出现新的熔融峰 T'_m，以 T'_m 对 T_c 作图所得的直线可能与 $T_m = T_c$ 线平行，或 T'_m 为一恒定值，不随 T_c 而改变。因为这部分结晶不是在等温结晶温度 T_c 条件下形成的。如图 4-11 中聚偏氟乙烯 γ 晶型就属于此例。此时 Hoffman-Weeks 方程不能应用，T_m^0 的测定需采用其他技术[17,18]。例如，刘景江

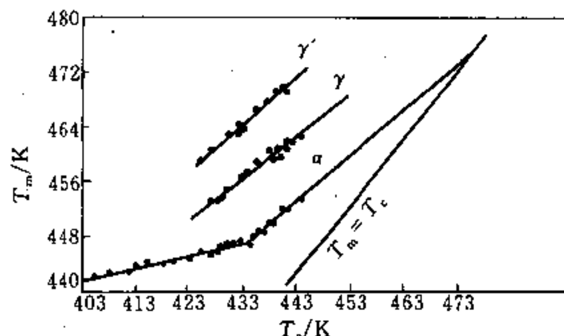


图 4-11　聚偏氟乙烯的 Hoffman-Weeks 图[9]

等[18]所采用的方法是选择一系列具有不同分子量的低分子量的聚偏氟乙烯试样，用 Hoffman-Weeks 图测定它们的 T_m°（M_r）。因为低分子量聚偏氟乙烯很容易生成独立的 γ 晶型而不是重结晶过程中形成的。再以 T_m°（M_r）对 $1/M$ 作图，外推到 $M=\infty$ 时的 T_m°（M）即为 γ 晶型的平衡熔点 T_m°。

上出健二[19]测定不同温度下退火不同时间所得试样的 T_m 和 ΔH 值。作图，从 T_m 与 ΔH 直线外推到 $\Delta H=0$ 所对应的 T_m 则为 T_m°（t）。再以 T_m°（t）对退火时间的倒数 $1/t$ 作图，外推到 $1/t=0$ 所对应的 T_m°（t）则为该试样的 T_m° 值。

三、共聚物、共混物的结晶平衡熔点，相互作用参数和相互作用能密度

对于一个结晶组分和另一个非晶组分完全相容的共聚物或共混物体系，可用 DSC 测定它们的结晶平衡熔点 T_{mb}°。T_{mb}° 随非晶组分含量增加而降低。这种关系可用 Flory[20]方程来描述。如果混合熵可以忽略不计，则有下式成立：

$$T_m^\circ - T_{mb}^\circ = \frac{-RT_m^\circ T\,\overline{V}_1}{\Delta H_f^\circ\,\overline{V}_2}\chi\varphi_2^2 \tag{4-22}$$

式中 T_m°——结晶组分的平衡熔点，K；

T_{mb}°——共聚物或共混物的平衡熔点，K；

R——气体常数，$8.314\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$；

$\overline{V}_1$——结晶高聚物重复链节的摩尔体积，$\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$；

$\overline{V}_2$——非晶高聚物重复链节的摩尔体积，$\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$；

φ_2——非晶高聚物的体积分数；

ΔH_f°——完善结晶高聚物的熔融热，$\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$；

T——温度，K；

χ——两组分间的相互作用参数。

操作方法：

（1）共聚物或共混物的 T_{mb}° 的测试方法与均聚物 T_m° 测定方法相同，由 Hoffman-Weeks 图确定：

（2）以（$T_m^\circ - T_{mb}^\circ$）对 φ_2^2 作图，从直线的斜率求得 χ 值；

（3）按（4-12）式计算两种聚合物间的相互作用能密度 B。

$$B = -RT\chi/\overline{V}_2 \tag{4-23}$$

例如结晶的聚醚醚酮（PEEK）与非晶的聚芳醚酮（PEK-C）共混物的 T_{mb}° 随组成的变化如表 4-4。以（$T_m^\circ - T_{mb}^\circ$）对 φ_2^2 作图，从直线的斜率可以计算出两组分相容组成范围内的 χ 值为 -0.64；在 PEEK 熔融温度下，$B=-8.99\times10^3\ \mathrm{kJ\cdot m^3}$。在计算过程中取两种聚合物的密度分别为 $\rho_1=1.263\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$ 和 $\rho_2=1.309\times10^3\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$；$\overline{V}_1/\overline{V}_2=0.602$；$T_m^\circ=639$ K；$\Delta H_f^\circ=130\ \mathrm{kJ\cdot kg^{-1}}$。角标 1 和 2 分别代表组晶组分 PEEK 和非晶组分 PEK-C。

表 4-4 PEEK 和 PEK-C 共混物的 T_{mb}° 随组成的变化[21]

PEK-C 质量分数/%	T_{mb}°/K	PEK-C 质量分数/%	T_{mb}°/K	PEK-C 质量分数/%	T_{mb}°/K
0	639	10	628	40	624
5	633	20	625.5	60	622

四、用稀释法和平衡熔点法测定结晶高聚物的熔化焓和熔化熵

结晶聚合物能吸收有限量的溶剂而使其结晶熔化温度从 T_m° 降低至 T_{mb}°，高聚物的熔融焓可根据这种关系由下式求得：

$$\frac{1}{T_{mb}^\circ}-\frac{1}{T_m^\circ}=\frac{R}{\Delta H_f^\circ}\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}\left(\varphi_2-\chi\varphi_2^2\right) \tag{4-24}$$

式中 T_m°——结晶高聚物的平衡熔点，K；

T_{mb}°——被稀释了的高聚物的平衡熔点，K；

R——气体常数，$8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$；

ΔH_f°——结晶高聚物的熔化焓（熔化热），$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$；

V_1——结晶高聚物的摩尔体积，$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$；

$\bar{V}_2$——稀释剂的摩尔体积，$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$；

φ_2——稀释剂的体积分数；

χ——相互作用参数。

其中的 T_m° 和 T_{mb}°用 DSC 测定（详见高聚物的结晶平衡熔点一节），相互作用参数与溶解度参数有关，可用溶液法测定。几种高聚物的熔融热 ΔH_f° 已由（4-24）式测得[22]。

Monasse 和 Haudin[23]用熔融热 ΔH 对等温结晶温度 T_c 作图，外推到高聚物的 T_m° 所对应的 ΔH 值为该高聚物的 ΔH_f° 值，如图 4-12。208℃为全同聚丙烯 α 晶型的 T_m°，由此求得的 $\Delta H_f^\circ = 148\ \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$。

实验操作程序如下：

(1) 热台和 DSC 分别用高纯度热分析标准物进行温度校正；

(2) 厚度为 0.3mm 以下的聚丙烯膜被放置于两片盖簿片中，于 220℃熔化 5 min；

(3) 将热台温度迅速降至所需的结晶温度 T_c，在此温度下等温结晶完全；

(4) 取 0.5 mg 左右等温结晶试样放置于 DSC 试样池中；

(5) 以 $10℃\cdot\text{min}^{-1}$的升温速率记录 DSC 曲线，计算 ΔH 值；

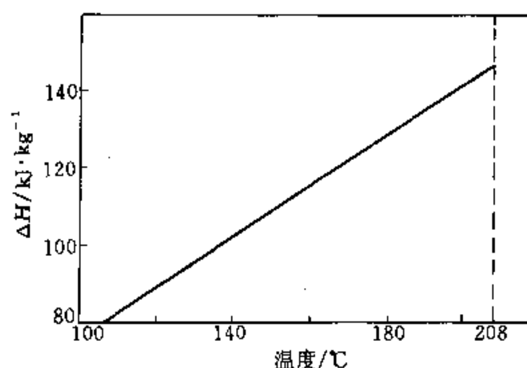


图 4-12 全同聚丙烯 α 晶型的理论熔化焓[23]

(6) 以 ΔH 对 T_c 作图，直线外推到 $T_c = T_m^\circ$（208℃），所对应的 ΔH 值即为聚丙烯 α 晶型的 ΔH_f° 值；

(7) 熔化熵 ΔS_0 按下式 $\Delta S_0 = \Delta H_f^\circ / T_m^\circ$ 求得；

(8) 所有的实验均在氮气保护下进行。

全同聚丙烯的 $T_m^\circ = 481\text{K}$，求得的 $\Delta H_f^\circ = 148\ \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$，$\Delta S_0 = 0.308\ \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$。

五、用比容法测定高聚物的熔化焓和熔化熵

测定高聚物 ΔH_f° 的另一种方法是基于高聚物熔融热与比容之间的线性关系式[24]，

$$\Delta H = K + C\bar{V}_{sp}$$

$$\bar{V}_{sp}=1/\rho \tag{4-25}$$

式中 ΔH——试样的熔融热，$kJ\cdot kg^{-1}$；

$\bar{V}_{sp}$——比容，$m^3\cdot kg^{-1}$；

ρ——密度，$kg\cdot m^{-3}$；

K——常数；

C——常数。

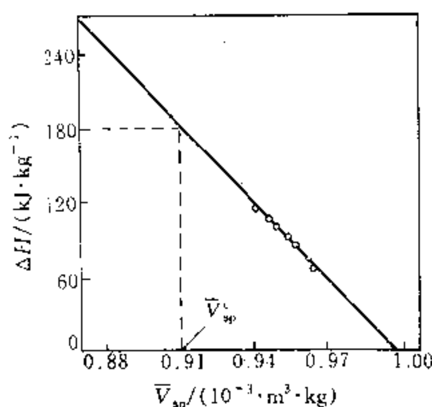


图 4-13 具有不同结晶度的尼龙1010的 ΔH 对 $\bar{V}_{sp}$ 图[24]

实验操作程序如下：

(1) 通过改变退火条件制得具有不同结晶度的试样；

(2) 用 DSC 测定这些试样的熔融热 ΔH；

(3) 用密度梯度管测定这些试样的密度值 ρ，进而换算成比容 $\bar{V}_{sp}$；

(4) 以 ΔH 对 $\bar{V}_{sp}$ 作图，得一直线；

(5) 结晶度为100%聚合物的 $\bar{V}^c_{sp}$ 值所对应的 ΔH 值即为该试样的熔化焓 ΔH°_f 值。

试样的 $\bar{V}^c_{sp}$ 值可通过其晶胞参数计算得到；试样熔化熵依式 $\Delta S_0=\Delta H^\circ_f/T^\circ_m$ 计算。

例如，尼龙 1010 的 ΔH 与 $\bar{V}_{sp}$ 之间的线性关系如图 4-13。从图中的直线斜率与截距求得线性方程：

$$\Delta H=2099.5-2106.1\bar{V}_{sp} \tag{4-26}$$

由晶胞参数计算得到尼龙 1010 的 $\bar{V}^c_{sp}=8.81\times10^{-4}\,m^3\cdot kg^{-1}$。从图中直线或（4-26）式均可求得 $\bar{V}^c_{sp}$ 所对应的 ΔH 值，此值即为尼龙 1010 的 $\Delta H^\circ_f=180.8\ kJ\cdot kg^{-1}$[25]。尼龙 1010 的 $T^\circ_m=487K$，所以，它的熔化熵 $\Delta S_0=0.371\ kJ\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$。

六、高聚物结晶过程中的界面自由能

均聚物结晶过程中垂直于分子链方向的单位面积的界面自由能按下式计算：

$$K_g=\frac{Y\sigma\sigma_e b_0 T^\circ_m}{K\Delta H^\circ_f} \tag{4-27}$$

式中 K_g——与能量及结晶区域有关的常数，K^2；

Y——系数，在Ⅰ、Ⅲ区，$Y=4$；在Ⅱ区，$Y=2$；

σ——平行于分子链方向单位面积的界面自由能，$J\cdot m^{-2}$；

σ_e——垂直于分子链方向单位面积的界面自由能，$J\cdot m^{-2}$；

b_0——折叠链层厚度，m；

T°_m——结晶高聚物的平衡熔点，K；

ΔH°_f——完善结晶的熔融热，$J\cdot mol^{-1}$ 或 $J\cdot m^{-3}$；

K——玻尔兹曼常数，$J\cdot K^{-1}$。

式（4-27）中的结晶平衡熔点 T°_m 和 K_g 均用 DSC 测定（详见结晶高聚物的平衡熔点和高聚物的结晶区域转变两节）。σ 由半经验公式确定，$\sigma=ab_0\Delta H^\circ_f$。$\alpha$ 为常数，对聚烯烃来说 $\alpha=0.1$，聚酯的 $\alpha=0.24$。

以全同聚丙烯为例，$K_{g\text{III}}=7.28\times10^{5}\text{K}^2$，$K_{g\text{II}}=3.68\times10^{5}\text{K}^2$，$T_m^\circ=481\text{K}$，$b_0=6.56\times10^{-10}\text{m}$，$\Delta H_f^\circ=1.4\times10^{8}\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$，$\sigma=9.2\times10^{-3}\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$，玻尔兹曼常数 $K=1.38\times10^{23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，在第Ⅲ结晶区，$Y=4$，在第Ⅱ结晶区，$Y=2$。从两个结晶区域均可计算得到 $\sigma_e=0.122\ \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$。

在相容性共混物或共聚物中，如果一个组分是可结晶的，另一个组分是非晶的，并且忽略两组分间相互扩散的影响，结晶组分的 σ_e 值按下式计算：

$$\frac{1}{n}\ln k+U^*/R(T_c-T_\infty)-[1+2\sigma T_{mb}^\circ/b_0f\Delta H_f^\circ(T_{mb}^\circ-T_c)]\ln\varphi_1$$
$$=\ln G_0-Y\,b_0\sigma\,\sigma_e\,T_{mb}^\circ/Kf\Delta H_f^\circ T_c(T_{mb}^\circ-T_c) \tag{4-28}$$

式中　n—— Avrami 方程指数；

k—— Avrami 方程中结晶速度常数，s^{-n}；

U^*——结晶高聚物分子链迁移活化能，$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$；

R——气体常数，$8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$；

T_c——结晶温度，K；

T_∞——可结晶组分分子链运动完全冻结的温度，$T_\infty=T_g-30$，K；

T_g——可结晶组分的玻璃化转变温度，K；

T_{mb}°——共混物或共取物的结晶平衡熔点，K；

f——温度校正因子，$f=2T_c/(T_{mb}^\circ+T_c)$；

φ_1——结晶高聚物的体积分数；

G_0——常数。

式中的其他参数如 Y、σ、σ_e、b_0、T_m°、ΔH_f° 和 K 的物理意义在前文中已有描述。式中的 n，k，T_g，T_{mb}°和 T_m° 用 DSC 测得（详见高聚物等温结晶动力学，高聚物的玻璃化转变温度，共聚物，共混物的结晶平衡熔点和结晶高聚物的平衡熔点等四节）。

以$\frac{1}{n}\ln k+U^*/R\ (T_c-T_\infty)\ -\ [1+2\sigma T_{mb}^\circ/b_0f\Delta H_f^\circ\ (T_{mb}^\circ-T_c)]\ \ln\varphi_1$ 对 $1/f\cdot T_c\ (T_{mb}^\circ-T_c)$ 作图，得一直线，其斜率 $K_{gb}=Yb_0\sigma\sigma_eT_{mb}^\circ/K\Delta H_f^\circ$，进一步可计算 σ_e 值。例如，聚醚醚酮（PEEK）与非晶的聚芳醚酮（PEK-C）共混物等温结晶，计算所得到的 σ_e 值为 $4.0\pm0.4\ \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$[21]。计算过程中所用的常数值如下：$\sigma=2.05\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$，$K=1.38\times10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，$\Delta H_f^\circ=130\ \text{kJ}\cdot\text{kg}$，$b_0=2.945\times10^{-10}\text{m}$，$U^*=8.38\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$T_{mb}^\circ=639\text{K}$，$R=8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$。

七、高聚物的结晶区域转变

基于高聚物结晶成核速率与增长速率关系的变化，高聚物在不同过冷度下熔体结晶可划分为 3 个区域（regime）。不同区域转变温度由（4-29）式测定。

$$\frac{1}{n}\lg k\,\frac{U^*}{2.303R\ (T_c-T_\infty)}=C-\frac{K_g}{2.303T_c\cdot f\cdot\Delta T} \tag{4-29}$$

式中　R——气体常数，$8.314\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$；

n—— Avrami 方程指数；

k—— Avrami 方程中的结晶速度常数，s^{-n}；

U^*——分子链的迁移活化能，$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$；

T_c——等温结晶温度，K；

T_∞——分子链运动完全冻结的温度，$T_\infty = T_g - 30$，K；

T_g——高聚物的玻璃化转变温度，K；

C——常数；

f——温度校正因子，$f = 2T_c/T_m^\circ + T_c$；

T_m°——高聚物的结晶平衡熔点，K；

ΔT——过冷度，$\Delta T = T_m^\circ - T_c$，K；

K_g——常数，K^2。

Avrami 方程指数 n，结晶速度常数 k，玻璃化转变温度 T_g 和平衡熔点 T_m° 用 DSC 测得（详见等温结晶动力学，玻璃化转变温度和高聚物结晶平衡熔点三节）。以 $\frac{1}{n}\lg k + \frac{U^*}{2.303R(T_c - T_\infty)}$ 对 $1/T_c f\Delta T$ 作图，从直线的斜率可以求出常数 K_g 值。

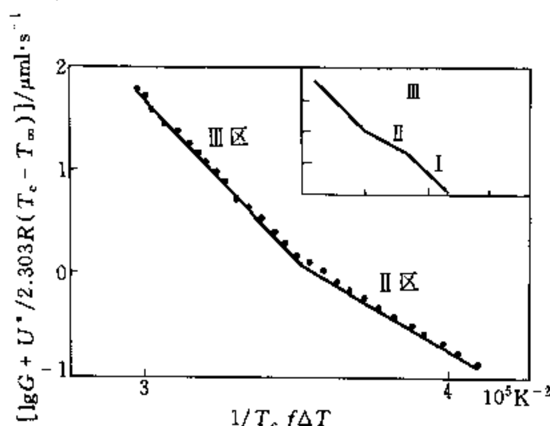


图 4-14　全同聚丙烯 $\lg G + U^*/2.303R(T_c - T_\infty)$ 对 $1/T_c f\Delta T$ 图

从理论上分析，由于高聚物球晶径向生长速率与表面成核速率之间关系的变化，在图中，对应于不同过冷度应由 3 条直线组成，它们之间的关系为 $K_{g\mathrm{I}} : K_{g\mathrm{II}} : K_{g\mathrm{III}} = 2:1:2$。它们分别被定义为区域Ⅰ，Ⅱ和Ⅲ。这些区域交点所对应的 T_c 被定义为结晶区域转变温度。图 4-14 为全同聚丙烯结晶区域转变图[23]。右上角的插图是高聚物结晶区域转变的示意图[26]。从图中计算得到 $K_{g\mathrm{III}} = 7.28\times10^5\mathrm{K}^2$，$K_{g\mathrm{II}} = 3.68\times10^5\mathrm{K}^2$，$K_{g\mathrm{III}}/K_{g\mathrm{II}} = 1.99$，从区域Ⅲ向区域Ⅱ转变的温度为 138℃。计算过程中所用聚丙烯标准参数为 $T_g = 252\mathrm{K}$，$T_m^\circ = 481\mathrm{K}$，$U^* = 6270\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$。

在图 4-14 中用高聚物等温结晶过程中的球晶径向生长速率 G 代替了 Avrami 方程指数 n 和结晶速率常数 k。其结果是相同的，因为它们之间有如下关系：

$$G = Ck^{1/n} \tag{4-30}$$

式中　G——球晶径向生长速率，$\mu\mathrm{m\cdot s^{-1}}$；

C——比例常数。

八、高聚物结晶过程中分子链迁移活化能的测定

高聚物等温结晶过程中分子链迁移活化能 U^* 由下式求得：

$$\frac{1}{n}\lg k = C - \frac{U^*}{2.303R\ (T_c - T_\infty)} \tag{4-31}$$

式中　R——气体常数，8.314 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}K^{-1}}$；

n——Avrami 方程指数；

k——Avrami 方程中的结晶速度常数，s^{-n}；

T_c——等温结晶温度，K；

T_∞——分子链运动完全冻结的温度，$T_\infty = T_g - C_0$，一般 C_0 为（30～55）K；

T_g——高聚物的玻璃化转变温度，K；

C——常数。

Avrami 方程指数 n 和结晶速度常数 k 用 DSC 测得（详见结晶动力学一节）。以 $\frac{1}{n}\lg k$ 对 $\frac{1}{T_c - T_\infty}$ 作图，从直线的斜率可以计算出 U^* 值。

实验操作方法：

（1）选择 0.3 mm 以下的高分子膜或 5 mg 左右的粉末试样置于两片盖薄片之间，将其置于恒温的热板上，使之充分熔化，用摄子按压盖薄片使试样流动均匀；

（2）迅速将熔化完全的试样淬火到非晶态；

（3）将此非晶态的试样置于设定的 T_c 下进行等温结晶，所选择的 T_c 应在 T_g 之上；

（4）求出 Avrami 方程中的 n 和 k 值（详见等温结晶动力学一节）；

（5）按式（4-31）作图求得 U^* 值。

例如 Day 等[1]用上述方法求得几个具有不同分子量的聚醚醚酮（PEEK）的 U^* 值在 19.3 至 117.3 kJ·mol^{-1}之间，图 4-10 是他们的实验结果，他们所选择的 $C_0 = 55$℃，即取 $T_\infty = T_g - 55$。由于所选择的 T_c 仅稍高于高聚物的 T_g，所以，从玻璃态进行等温结晶过程中试样的结晶度将较低。

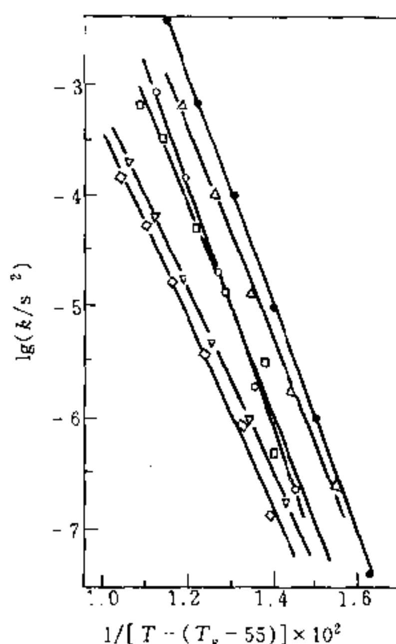


图 4-15 6 种具有不同分子量的 PEEK 从玻璃态进行等温结晶过程中结晶速率 G 与结晶温度 T_c 之间的关系[27]

$\overline{M}_w$：●—8300，△—18000，○—13500，□—32000，▽—79500，◇—55500

在图 4-15 中，可以用高聚物等温结晶过程中的球晶径向生长速率 G 代替式（4-31）中 Avrami 方程指数 n 和结晶速度常数 k，其结果是相同的，因为它们之间有如下关系：

$$G \propto k^{1/n} \tag{4-32}$$

九、聚合物的等温结晶[28]

差示扫描量热法（DSC）是测量聚合物等温结晶的一种快速而灵敏的方法。试样需先行热处理，消除热历史的影响，然后快速冷却到结晶温度，随时间测量放热。

许多变量，如结晶温度、添加剂（如染料）的成核性质、分子量分布和加入共聚单体均会影响聚合物的结晶性质，影响其外观、尺寸稳定性和熔程等项性能。

等温结晶的实验条件与所测聚合物试样密切相关，无法规定统一的条件。兹以聚乙烯为例，可采用如下实验条件：

试样量 10 mg，气流 N_2，流速 50 ml·min^{-1}，试样在 155℃充分熔融、退火（通常需 10 min）后，迅速冷却到结晶温度 127℃，观测结晶过程。

按上述条件测得的聚乙烯等温结晶 DSC 曲线如图 4-16。

从降温线的外推始点到结晶峰所需的时间 1.52 min 作为结晶时间。

采用 DSC 可测定聚合物等温结晶的热效应，并可由 DSC 曲线的结晶放热峰进行结晶速

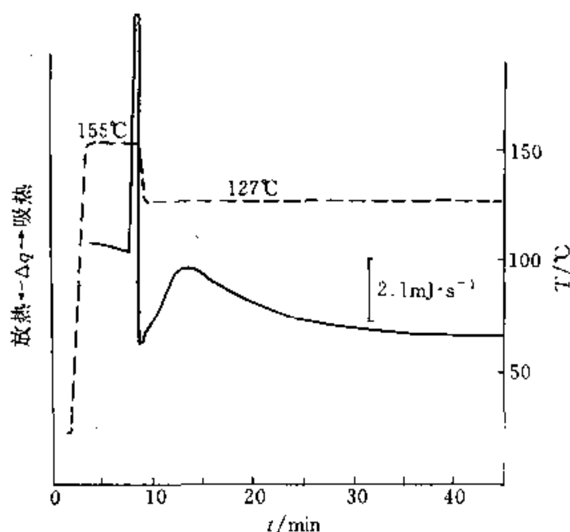


图 4-16　聚乙烯在 127℃的等温结晶 DSC 曲线
（试样量 9.7 mg）

率等的解析。

图 4-17 是用精工 SSC/560S 测定的 PET 从 265℃急剧冷却到 205℃的等温结晶 DSC 曲线。速冷 DSC 曲线随之达到新的基线，而后呈结晶放热峰，结晶终止再度恢复到基线。

图 4-18 是 HDPE 在不同温度结晶的 DSC 曲线，结晶速率随结晶温度而异，温度在（118.0～121.5)℃之间，随温度降低结晶速率加快，结晶终止时间缩短。另外，从实验结果可见：当温度改变 0.5℃时结晶速率已有明显改变，这就要求十分精确地控制恒定温度；在所试的温度范围，数分钟即完成结晶过程，因此体系必须热惰性小，能迅达到设定的恒温状态。

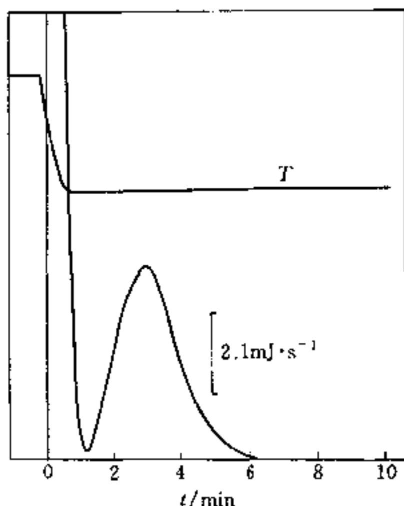


图 4-17　PET 等温结晶曲线[29]
试样量 15.6 mg;
温度←—265℃—速冷→205℃

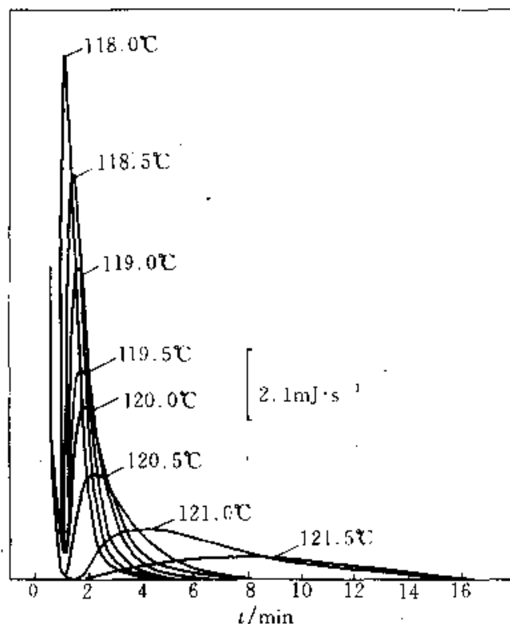


图 4-18　HDPE 在不同温度下的等温结晶曲线[29]
试样量 5.4 mg;
温度从 155℃速冷

十、等温结晶速率的测定[30]

用 DSC 可测定高聚物的等温结晶速率，以聚丙烯为例，可按如下步骤进行。

(1) 将试样装入试样容器，在约 10Pa 压力下干燥约一日。

(2) 干燥后称量并压封。

(3) 将试样容器置于 DSC 的样品支持器上，以一定的速率升温到试样的熔融温度以上。

如以 80℃·min^{-1}升温到 230℃。

（4）在该温度保持一定时间，使试样全熔。

（5）再以与升温相同的速率降温到预定的结晶温度［（115～135）℃］。

（6）保持在结晶温度，测得如图 4-19 所示的等温结晶 DSC 曲线。

假定在等温结晶过程，结晶的完整度与结晶的生成时间无关，即每单位结晶度均释放出等量的热，便可从结晶热评价结晶度。经结晶时间 t 分钟后，未结晶的分数 θ 可以式(4-33)表示：

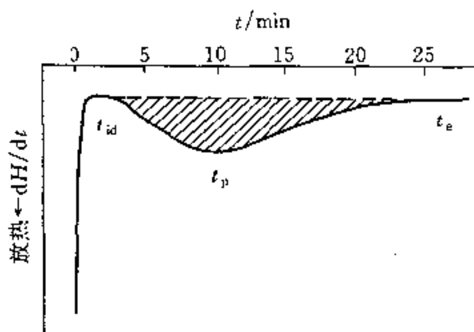


图 4-19　等温结晶 DSC 曲线

$$(1-\theta)=\frac{\int_0^t\left(\frac{d\Delta H_c}{dt}\right)dt}{\int_0^{t_c}\left(\frac{d\Delta H_c}{dt}\right)dt} \tag{4-33}$$

式中结晶热$\Delta H_c(t)$是从时间 0—t DSC 曲线所围绕的面积来求得。

由图 4-19 和式（4-33）可求出 θ 对 $\lg t$ 的关系（等温结晶曲线）。通常，遵照 Avrami 方程可将 θ 写成 t 的函数

$$\theta=\exp\left(-kt^n\right) \tag{4-34}$$

式中　k ——结晶速率常数；

n——时间指数，与形成结晶中心的成核机理和结晶生长的几何方式有关，n 值的求解方法参见文献［30］。

十一、用偏光显微镜测量高聚物过冷熔体等温结晶的球晶径向生长速率

高聚物熔体等温结晶其球晶径向生长速率可用带有热台的偏光显微镜直接测量。结晶温度 T_c 是由热台控制。实验的操作程序如下：

（1）首先用具有已知熔点的几种纯晶体对热台的温度进行校正，并绘制温度校正曲线。

（2）热台的温度被控制在所设定的结晶温度 T_c 并保持之。

（3）取少量粉末或膜状样品置于两个干净的盖薄片之间。

（4）将试样及盖薄片放在一个热板上使试样熔融，在盖薄片之间形成一个均匀的、极薄的熔体试样。热板是预先已被加热，其温度要高于该高聚物的平衡熔点。

（5）迅速将熔体试样转移到载玻片上。这个载玻片事先已放在恒温在 T_c 的热台中，以确保试样在 T_c 下进行等温结晶。

（6）用偏光显微镜监测球晶的半径 R 随结晶时间 t 的变化，绘制直线，直线的斜率 dR/dt 就是该高聚物在此温度下的球晶径向生长速率 G。

（7）改变热台的温度，以测定另一个温度（T_c）的 G 值。

（8）以球晶径向生长速率 G 对结晶温度 T_c 或对过冷度$\Delta T(=T_m^\circ-T_c)$作图，一些试样结果如图 4-20 和图 4-21 所示。

（9）一个非晶组分同一个可结晶组分相容性共混物的球晶径向生长速率 G 可用同样的方法测定。

（10）为防止试样的热氧化和降解，实验应在 N_2 保护下进行。

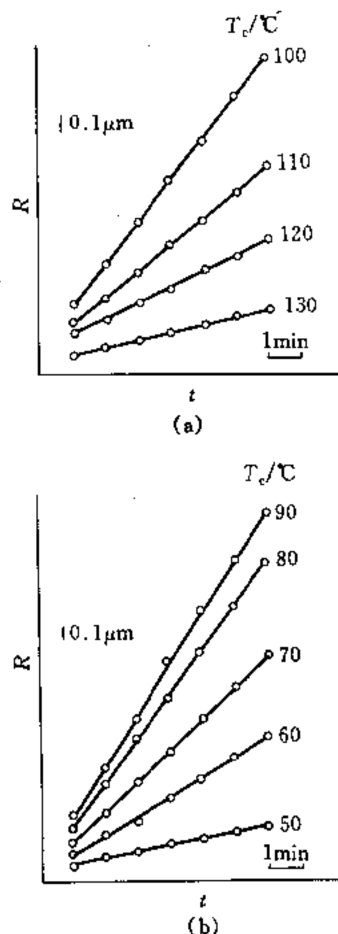


图 4-20 PHB/CE_2 相容性共混物的球晶径向生长速率[30]

(a) 熔体结晶；(b) 玻璃态结晶

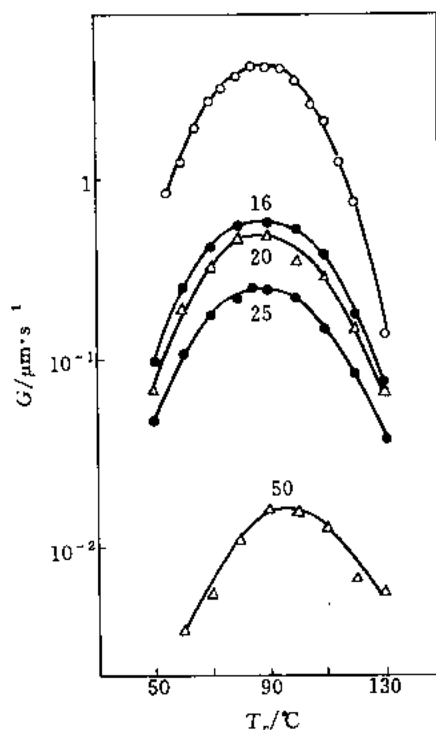


图 4-21 具有不同组成的 PHB/CE 共混物球晶径向生长速率对结晶温度 T_c 作图

○—纯的 PHB；●—PHB/CE_1 共混物；△—PHB/CE_2 共混物图上的数字表示的是共混物中纤维素脂（CE）的质量分数[31]

(11) 从玻璃态结晶也用类似的方法测定，其不同点在于，试样在热板上熔融之后，立即淬火，以得到非晶的高聚物玻璃态薄膜。

十二、等温结晶热的测定[30]

用 DSC 测定高聚物的等温结晶热，可按以下步骤进行。

(1) 仪器常数的确定

① 将两个样品容器分别放入 DSC 的试样端和参比端。

② 在已知纯物质（通常为铟）的熔点下、上各约 40℃的温度间升温。

③ 此时若 DSC 曲线与记录纸的扫描方向不平行，则需调整基线的斜率。

④ 将纯物质放入试样容器，按与①、②相同的条件升温测定熔融峰。

⑤ 用求积仪或其他方法测量峰面积。

⑥ 按下式求出仪器常数：

$$K=\frac{\Delta H\cdot W_s\cdot S_s}{R\cdot A} \tag{4-35}$$

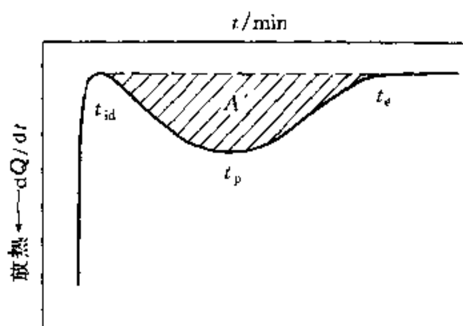


图 4-22 等温结晶 DSC 曲线

式中 W_s——纯物质的质量，mg；

S_s——记录纸走速，$cm\cdot s^{-1}$；

R——灵敏度，$mJ\cdot s^{-1}\cdot cm^{-1}$；

A——峰面积，cm^2；

ΔH——纯物质的转变热，$mJ\cdot g^{-1}$。

(2) 结晶热的测定

等温结晶热的测定步骤可参见本章"等温结晶速率的测定"一节。

取试样达到预定结晶温度的时间为结晶时间的基准。图 4-22 中的 t_{id}是可察觉结晶所需的时间，即诱导期，t_p 是结晶速率最大的时间，t_e 是结晶终止的时间。如不能忽略次级结晶，则难于决定 t_e，而如聚丙烯之类的聚合物次级结晶速率极小，则容易确定 t_e。令图 4-22 中 DSC 曲线和基线之间围绕的那部分面积为 A'，则结晶热可由下式求出：

$$\Delta H_c = \frac{K R' A'}{W_{试样} S_{试样}} \tag{4-36}$$

式中 K——按式 (4-35) 求出的仪器常数；

R'——测定试样 DSC 时的灵敏度，$mJ\cdot s^{-1}\cdot cm^{-1}$；

$W_{试样}$——干试样质量，mg；

$S_{试样}$——测定试样时的记录纸速，$cm\cdot s^{-1}$。

十三、聚合物熔融热和结晶热的测定[32,33]

本法是利用差示扫描量热法（DSC）在一定的升、降温速率和气氛下测定试样的熔融吸热、结晶放热，并与在相同条件下标准试样的测定结果相比较，求得熔融热或结晶热。

试样的颗粒度、用量、升降温速率以及预处理等都会影响实验结果，实验应按如下的要求和步骤进行。

(1) 试样为小于 60 目的粉末或颗粒，或为薄膜，对于模压片应切成适于试样容器的形状。

(2) 测定前将试样在温度 (23 ± 2)℃、相对湿度 (50 ± 5)% 放置 24 h 以上，进行状态调节。

(3) 称取 (5 ~ 10) mg 试样，放入 DSC 容器中，称准到 0.01 mg。因仅取毫克级试样量，取样应均匀，有代表性。

(4) 通入氮气等惰性气体，流速为 30 $ml\cdot min^{-1}$。

(5) 应选择合适 X 和 Y 轴的灵敏度，使熔融吸热峰面积达 (30 ~ 60) cm^2，对于某些呈熔融尖峰的物质，峰面积也可小到 (6 ~ 15) cm^2。

(6) 通氮以 10℃·min^{-1}的速率从室温升温至熔点以上 30℃，并保温 10 min，以消除热历史的影响。

(7) 以 10℃·min^{-1}降到至少比结晶峰温低 50℃的温度，并记录 DSC 曲线，按下述公式计算结晶热 ΔH_c。

(8) 将经上述 (6) 预处理的试样以 5℃·min^{-1}或 10℃·min^{-1}的降温速率冷却到至少比出现转变峰低约 50℃的温度，以 10℃·min^{-1}升温测定 DSC 曲线，计算熔融热 ΔH_f。

(9) 可利用表 4-5 中所列纯物质进行转变热的标定，这些物质的纯度在 99.99% 以上。

应选取熔点与试样转变温度相近的纯物质。实测时应采用与上述气体流速、升温速率等相同的实验条件。

表 4-5 纯物质熔点与熔融热

纯物质名称	熔点/℃	熔融热/$kJ \cdot kg^{-1}$	纯物质名称	熔点/℃	熔融热/$kJ \cdot kg^{-1}$
苯甲酸	122.4	142.04	铅	327.4	22.92
铟	156.4	28.45	锌	419.5	102.24
锡	231.9	59.50			

（10）计算熔融热和结晶热

$$\Delta H = \frac{AXY\Delta H_s W_s}{WA_s X_s Y_s} \tag{4-37}$$

式中 ΔH——试样的熔融热或结晶热，$kJ \cdot kg^{-1}$；

ΔH_s——纯物质的熔融热或结晶热，$kJ \cdot kg^{-1}$；

A——试样的峰面积，cm^2；

A_s——纯物质的峰面积，cm^2；

W——试样的质量，mg；

W_s——纯物质的质量，mg；

Y——测定试样时的 Y 轴灵敏度，$mW \cdot cm^{-1}$；

Y_s——测定纯物质时的 Y 轴灵敏度，$mW \cdot cm^{-1}$；

X——测定试样时的 X 轴灵敏度（时间基数），$min \cdot cm^{-1}$；

X_s——测定纯物质时的 X 轴灵敏度（时间基数），$min \cdot cm^{-1}$。

如采用求积仪、剪纸称重等手工方法确定峰面积，应取（3～5）次测量的平均值。

对同一试样重复测定转变热时，同一人员相差不应大于 4.2 $kJ \cdot kg^{-1}$。不同实验室间相差不应大于 8.4 $kJ \cdot kg^{-1}$。

十四、聚合物结晶度的测定

聚合物的结晶度对其物理性质，诸如模量、硬度、透气性、密度、熔点等有极其显著的影响。聚合物的结晶度可由聚合物结晶部分熔融所需的热量与 100% 结晶的同类试样的熔融热之比而求得。即

$$结晶度 = \frac{\Delta H_{试样}}{\Delta H_{标样}} \times 100\% \tag{4-38}$$

式中 $\Delta H_{试样}$——试样的熔融热，$J \cdot g^{-1}$；

$\Delta H_{标样}$——相同化学结构 100% 结晶材料的熔融热，$J \cdot g^{-1}$。

例如，对于完全结晶的聚乙烯的熔融热，可以具有相同化学结构的正 32 碳烷的数值来代替，或取自文献的平均值 290$J \cdot g^{-1}$，标准偏差为 5.2%。

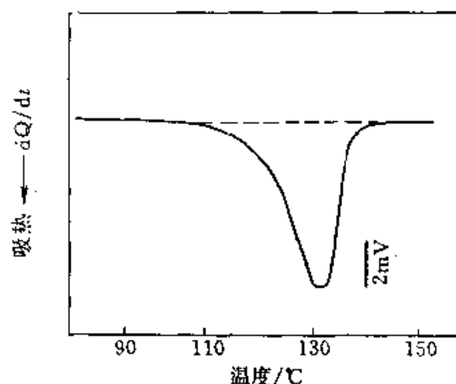


图 4-23 聚乙烯熔融的 DSC 曲线[34]

（升温速率 5℃·min^{-1}，氮气氛）

用差示扫描量热计（DSC）可测定聚合物的熔融热，如对线形聚乙烯（熔峰 131.6℃），从室温到 180℃测得的 DSC 曲线如图 4-23。

$$结晶度 = \frac{180 J \cdot g^{-1}}{290 J \cdot g^{-1}} \times 100\% = 62.1\%$$

对于结晶度为63.4%的试样，不同实验室此法熔融热测定值的平均值184.1 $mJ \cdot mg^{-1}$，标准偏差是±3.4%。

十五、结晶高聚物原始试样结晶度的 MDSC 测定

结晶性高聚物在加工过程所形成的结晶度对产品性能有重要影响。但结晶高聚物在加工受热过程可能发生种种变化，诸如冷结晶、熔融—再结晶过程等。这些过程往往又是相互叠加，而传统 DSC 测定的是这些热效应的总和，即总的热流量，这影响对原始试样结晶度的正确判断。如图4-24是淬火 PET 试样的 DSC 曲线，表面上看来，由峰温在239.26℃的熔融焓50.77 $J \cdot g^{-1}$扣除冷结晶焓36.59 $J \cdot g^{-1}$（冷结晶峰在133.67℃），则来源于原始试样的熔融焓为13.18 $J \cdot g^{-1}$，但 X-线衍射结构分析的数据表明此原始试样是非晶态的。

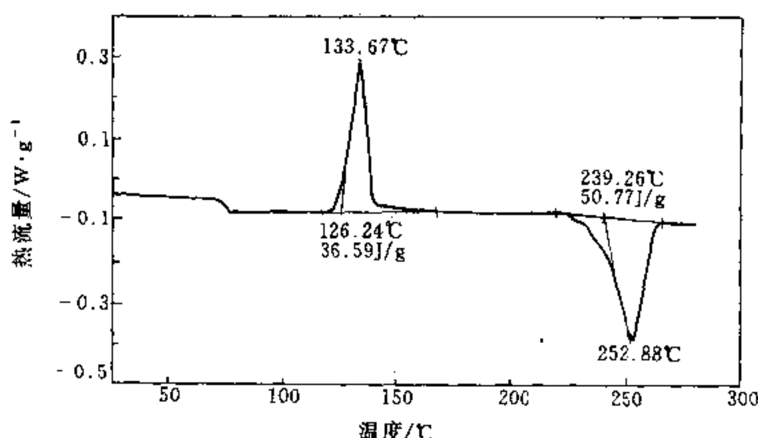


图 4-24 淬火 PET 试样的 DSC 曲线[3]

仪器 TA Instruments DSC 2920，试样量 13.9800mg，氮气氛流量 25 $ml \cdot min^{-1}$，升温速率 淬火后从熔体以 5℃·min^{-1}升温

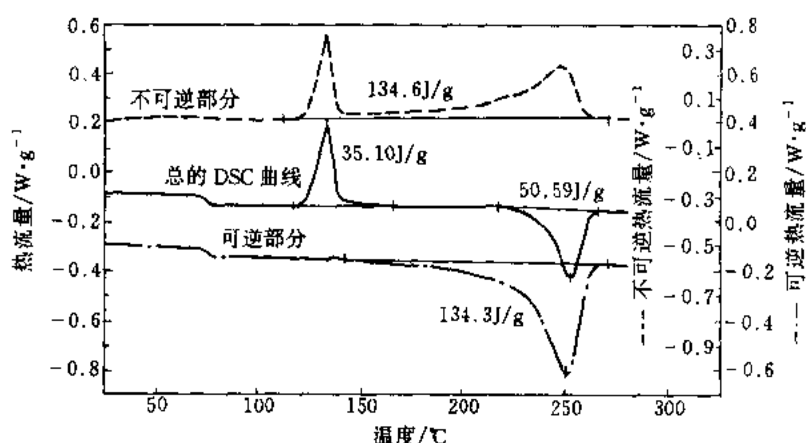


图 4-25 淬火 PET 试样的 MDSC 曲线[3]

仪器 TA Instruments MDSC 2920，试样量 16.9500mg，He 25 $ml \cdot min^{-1}$，升温速率 5℃·min^{-1}，调制振幅±0.53℃，周期 40 s

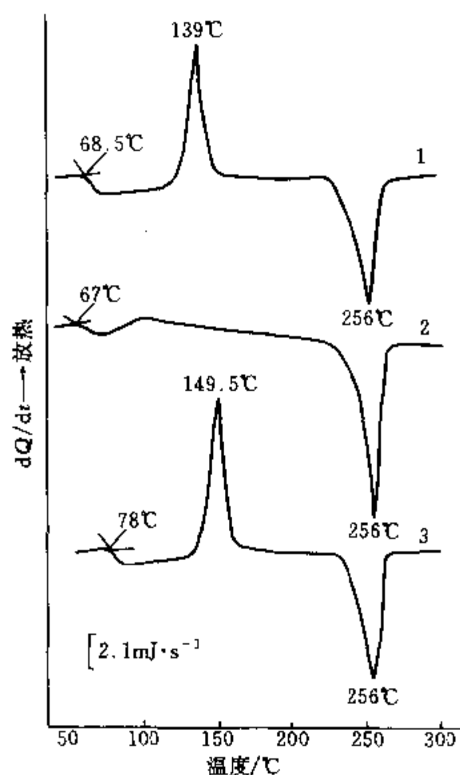


图 4-26 PET 熔体成型试样（1）、双向拉伸（2）及其急剧冷却试样（3）的 DSC 曲线
试样量 16mg；升温速率 10℃·min⁻¹

按与 DSC 曲线大致相仿的条件用 TA Instruments MDSC 测定的 MDSC 曲线（见图 4-25）则可将总的热流量（即传统的 DSC 曲线）分解成不可逆和可逆两个部分，其中的不可逆部分是由冷结晶和试样在熔融过程的再结晶两部分构成（这两部分的结晶焓为 134.6 $J\cdot g^{-1}$），此值与可逆部分的熔化焓（134.3 $J\cdot g^{-1}$）刚好吻合，而总的热流量是熔融吸热与再结晶放热的总的热效应。由此可知，此 PET 原始淬火试样是非晶态的，熔融焓全部来自于冷结晶和随后的再结晶。

十六、不同成型条件 PET 的结晶性[35]

聚合物制品的特性随成型条件而异。一般来讲，为使制品的尺寸稳定，希望材料的结构是非晶态的。而对纤维和薄膜，为提高某个方向的强度，可进行拉伸取向。采用 DSC 观测这些聚合物的性质，可对各种成型方法和加工条件作出评价。

以聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）为例。由熔体成型的 PET 的 DSC 曲线（图 4-26 曲线 1），呈现玻璃化转变的基线偏离和冷结晶放热峰，说明其结构以非晶态部分居多。而双向拉伸的 PET 的 DSC 曲线（曲线 2）玻璃化转变的基线偏移变小，冷结晶峰消失，只观察到熔融吸热，表明非晶态部分在拉伸过程已产生结晶。将拉伸试样熔融后急剧冷却，

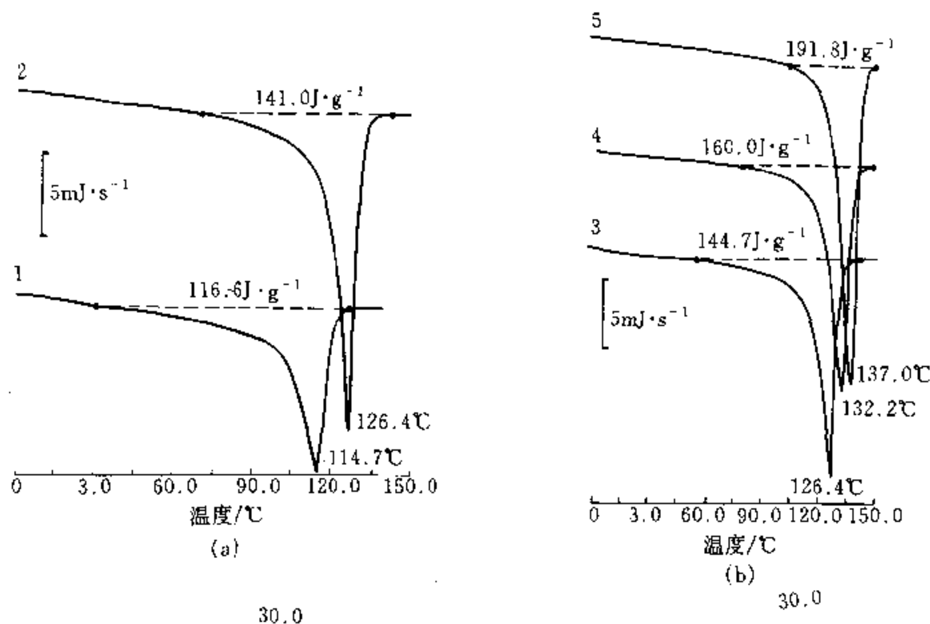


图 4-27 低密度（a）、高密度（b）聚乙烯的 DSC 曲线
试样量 10 mg；升温速率 10℃·min⁻¹

再测定 DSC 曲线（曲线 3)，则又可观察到明显的玻璃化转变和冷结晶，说明熔体在急剧冷却过程并未发生结晶，被冻结的试样大部分是处于非晶态。

十七、聚乙烯的密度、熔融及其结晶度[36]

如众所知，聚乙烯有低密度和高密度之分，其密度处于（0.92～0.96）$g\cdot cm^{-3}$。由升温 DSC 曲线可以观测聚乙烯的熔融性质，图 4-27 是低密度（a）和高密度（b）聚乙烯的 DSC 曲线（密度值见表 4-6)。熔融峰温和熔融热均随密度升高。尤其是熔融热与密度之间呈现很好的线性关系（图 4-28)。

据报道完全结晶聚乙烯的熔点是 142℃，熔融热为 286.7$mJ\cdot mg^{-1}$❶。试样的结晶度可由其熔融热与完全结晶的熔融热之比计算出，这示如表 4-6。

表 4-6 不同密度聚乙烯的熔融性质与结晶度

试样编号	密度 $g\cdot cm^{-3}$	熔融热 $J\cdot g^{-1}$	峰温 ℃	结晶度 %
1	0.922	116.6	114.7	40.7
2	0.934	141.0	126.4	49.2
3	0.935	144.7	126.4	50.5
4	0.944	160.0	132.2	55.8
5	0.958	191.8	137.0	66.9

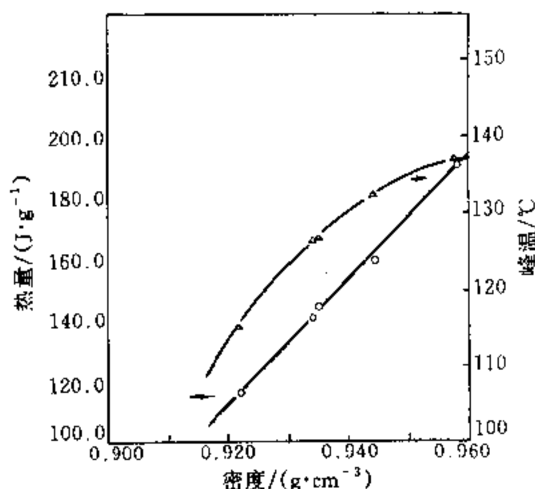


图 4-28 聚乙烯熔融热、峰温与密度的关系

十八、聚乙烯的多重熔融峰[37]

结晶高聚物熔融 DSC 曲线的形状与其结晶形成过程的条件密切相关。如将聚乙烯升温到 120℃并保持一段时间，使其充分熔化，然后冷却到 110℃保持 2 min 后速冷至室温；接着再加热到 105℃保温 2 min，再速冷到室温；依此往复，每次改变 5℃。将经过如此分段处理的试样，从室温升温测定 DSC 曲线，则出现如图 4-29 的多重熔化峰，与其分段处理相对应。换言之，聚乙烯熔融过程明显地反映出结晶过程的热历史。

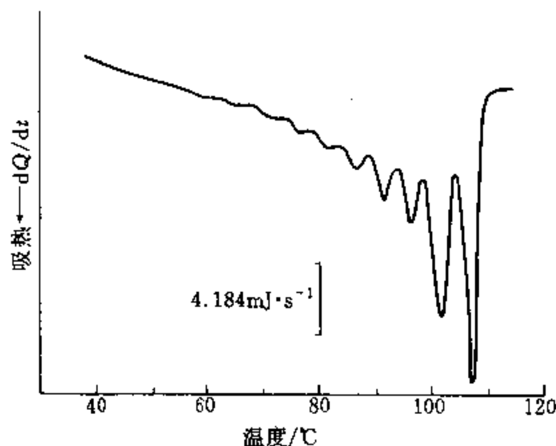


图 4-29 分步退火（每次降温间隔 5℃）聚乙烯的多重熔化峰

试样量 10 mg；升温速率 10$℃\cdot min^{-1}$；气氛 N_2

十九、类脂化合物的转变热[38]

类脂化合物是一种疏水性的碳氢类物质。近年人们研究它的受热相变，并与膜过程的分子变化相联系。可以用差示扫描量热法（DSC）观测这些转变及其能量变化，因此类转变焓变较小，要求仪器十分灵敏、基线稳定、重现性好。

❶ 不同来源的熔融热的数值略有差异。

以卵膦脂（dipalmitoyl Phosphatidylcholine）-水体系为例，可采用如下的实验条件：

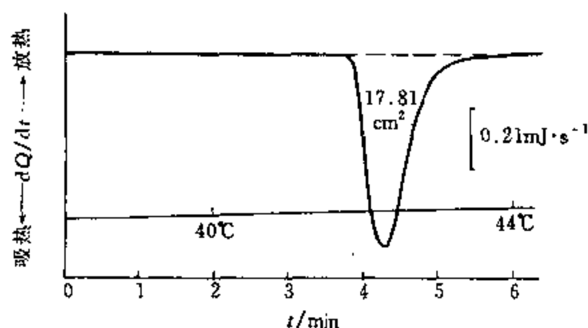


图 4-30 卵磷脂-水体系的 DSC 曲线

试样量 0.40 mg + 4.70 mg H_2O

量热灵敏度 0.0824 $mJ \cdot s^{-1} \cdot cm^{-1}$

升温速率 1℃·min^{-1}

气氛 N_2

起始温度 36℃

零漂 0

时间基数 0.19685 $min \cdot cm^{-1}$

按上述条件测得的 DSC 曲线如图 4-30。

采用求积仪等方法测得 DSC 曲线的峰面积，按下式计算转变热：

$$\Delta H = \frac{A}{m}(60BE\Delta q) \tag{4-39}$$

式中 ΔH——转变热，$mJ \cdot mg^{-1}$；

A——峰面积，cm^2；

m——试样量，mg；

B——时间基数，$min \cdot cm^{-1}$；

E——样品池标定系数；

Δq——Y 轴灵敏度，$mJ \cdot s^{-1} \cdot cm^{-1}$。

利用取自图 4-21 的数据，得到：

$$\Delta H = \frac{17.81}{0.40}(cm^2 \cdot mg^{-1}) \cdot 60(s \cdot min^{-1}) \cdot 0.19685(min \cdot cm^{-1}) \cdot 1.01 \cdot 0.0824(mJ \cdot s^{-1} \cdot cm^{-1})$$

$$= 43.8 J \cdot g^{-1}$$

此结果 43.8$J \cdot g^{-1}$（31.8 $kJ \cdot mol^{-1}$）与文献值相符[39]。

二十、三十二碳烷的多晶型[40]

长链碳氢化合物依热历史而形成多晶型。许多药品存在多晶型，是决定药效的重要因素。本节以三十二碳烷为例，赋予不同的热历史，进行 DSC 测定。

实验条件是：试样量 0.1 mg；升温速率 0.5 ℃·min^{-1}；熔融后的降温速率分别为 0.05，0.5，1，10℃·min^{-1}。

图 4-31 是三十二碳烷按上述条件测定的升温 DSC 曲线，曲线 1 是原商品试剂的 DSC 曲线，曲线 2～5 是试样熔融后，以不同的降温速率冷却的试样的升温 DSC 数据。曲线 1 观察到 2 个峰，而曲线 2～5 却观察到 3 个峰，这 3 个峰从低温依次命其为 A，B，C，各自的转变热与降温速率的关系示于图 4-32。加快降温速率则转变 A 一类的准稳结晶增加，转变 B 的结晶减少。

二十一、热致性液晶[46]

有一类物质，介于结晶和各向同性液体之间，兼备两者的物理性质，分子链的高次结构具有一定的有序排列，呈液晶相。可有两种情形使这类物质呈现液晶相，即改变溶液体系的浓度、pH 值时的溶致性（lyotropic）液晶和改变温度时的热致性（thermotropic）液晶。

热致性液晶相不仅种类多，而且改变温度时一种物质可表现出几种液晶相，相的关系较

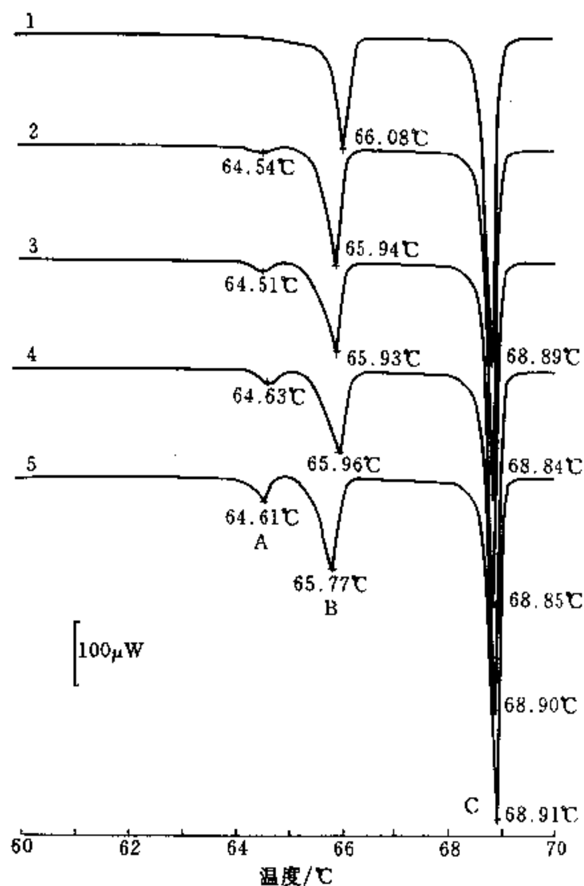


图 4-31 不同降温速率冷却的三十二碳烷的 DSC 曲线

1—原样，第 1 次测定；2—降温速率 0.05 ℃·min^{-1}；3—降温速率 0.5℃·min^{-1}；4—降温速率 1℃·min^{-1}；5—降温速率 10℃·min^{-1}

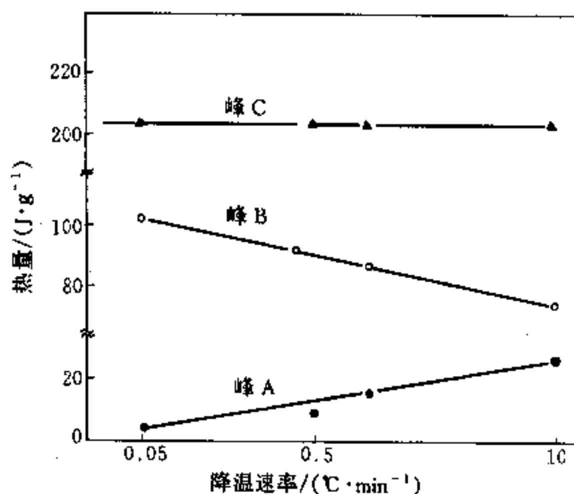


图 4-32 三十二碳烷 DSC 曲线峰热量与降温速率的关系

为复杂，DSC 和 DTA 是不可缺少的观测手段。

图 4-33 是双 4′-正庚氧基苯亚甲基-1，4-苯二胺（HEPTOBPD）

$C_7H_{15}O$—⟨⟩—CH═N—⟨⟩—N═CH—⟨⟩—OC_7H_{15} 的 DSC 曲线。升温时，呈现 8 个吸热峰，分别对应如下的相转变：$C_4 \to C_3$(峰 2)、$C_3 \to C_2 \to C_1$(峰 3)、$C_1 \to S_K$(峰 4)、$S_K \to S_J$(峰 5)、$S_J \to S_I$(峰 6)、$S_I \to S_C$(峰 7)、$S_C \to N$(峰 8)、$N \to I$(峰 9)，其中的 C,S,N,I 分别表示结晶相、近晶型、向列型、各向同性液体。两个相转变 $C_3 \to C_2$ 和 $C_2 \to C_1$ 只观察到一个峰(3)，冷却时 $C_1 \to C_2$(4′)和 $C_2 \to C_3$(3)分离成两个峰。往往是在如此窄的温度范围连续发生液晶相变，因此须提高仪器的分辨率，减少试样量，并进行升、降温的双向扫描。一般来讲，除与结晶相相邻的最低温度的液晶相外，降温时没有太明显的过冷现象。

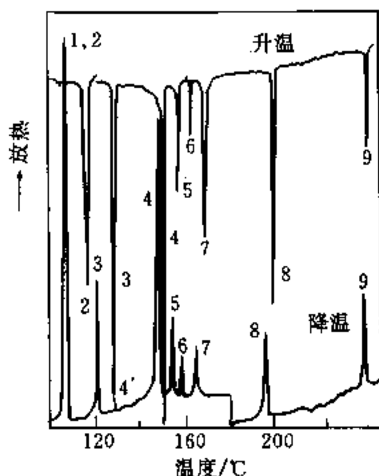


图 4-33　双 4′-正庚氧苯亚甲基-1,4-苯二胺的 DSC 曲线

液晶相的鉴定使用 X-射线结构分析、偏光显微镜、混合试验等方法（混合试验法即是用已鉴定的物质和未知物构成二元相图，根据相同的液晶相则互容的假定来决定液晶相的方法），而 DSC 和 DTA 则是转变的存在及其确认的最有效的手段。偏光显微镜和 DSC 联用的设备国外也已有商品仪器。

从 DSC 峰面积（即转变焓），可在某种程度上判断相转变温度附近的液晶相。许多实验结果表明，转变焓与相变种类有关，比如对于 $N \to I$ 的转变焓（$kJ \cdot mol^{-1}$）是 0.08～9.6，$S_A \to I$(3～13)，$S_C \to I$(10～43)，$S_A \to N$(0.2～4.6)，$S_C \to N$（0.7～9.6），$S_B \to S_A$（0.4～4.6），$S_B \to S_C$（1.8～10），$S_C \to S_A$（0.04～2.8），$S_P \to S_C$（0.2～0.5）等。而结晶的熔化焓至少比这些数值要大 1～2 个数量级。因此，液晶相变的量热观测须采用灵敏度高而又稳定的仪器。

二十二、热致性高分子液晶[42]

从高分子液晶的生成条件，可将其分为热致性（thermotropic）和溶致性（lyotropic）两类。根据液晶元在高分子中的位置，又可分为主链型（MCLCP）和侧链型（SCLCP）及复合型高分子液晶（CLCP）。高分子液晶的热分析主要是采用 DSC 法。

1．显示液晶的温区

主要是在如下两个温区显示液晶性：1）在 T_g（玻璃化转变温度）和 T_i（转变为各向同性相的温度，也称清亮点）之间；2）在 T_m（熔点）和 T_i 之间。情形 2）往往可观察到几种液晶相。如同一般的聚合物，高分子液晶的热转变行为与试样的热历史和相对分子质量有关。因此，须按相同的条件进行热处理，即相对分子质量足够大的试样作对比研究。相对分子质量增大，则转变温度升高，在 1 万以上才大致不变。转变热也有类似的倾向。并且认为变成各向同性的熵变（ΔS_i）与有序参量有关。

2．主链型高分子液晶

聚酯类 MCLCP 的转变温度和转变热依热处理条件而异。进行刚性链 MCLCP 的 DSC 测定，通过变换试样量、升温速率和热处理条件，常可测得很好的数据。热处理可使聚酯继续自缩聚，相对分子质量增大，促使分子堆砌更紧密，转变峰更加明显。一般唯刚性链的 MCLCP 转变峰小，须细心观测。在比各向同性相略低的温度进行热处理，常常使峰变得更加明显。

类似于低分子液晶，由刚性链和柔性链（通常是 n 个次甲基）形成的 MCLCP 变成各向同性相的转变温度（T_i）、转变焓（ΔH_i）、转变熵（ΔS_i）随 n 值而呈奇偶性。即在同一系

列聚合物中，柔性链段含偶数碳原子的聚合物比含奇数的有较高的转变温度(包括熔点 T_m 和由液晶态向无序液态的转变温度，即清亮点温度)。随 n 的变化 ΔH_i,ΔS_i 呈两条直线关系，n 偶数为上直线，奇数则为下直线。这些直线的截距和斜率相应于各自从液晶相变成各向同性相液晶元有序度和间隔段构象的变化。

3. 侧链型高分子液晶

从本质上讲，许多 SCLCP 是非晶态的。因此，可观察到决定于高分子主链的 T_g 和侧链液晶元从液晶相向各向同性相的一级转变（图 4-34 曲线 a)，并且也有时在熔点以上表现出液晶性（近晶型、胆甾型、向列型）(如图 4-34 曲线 b)。具有长的隔离段，可观察到侧链部分结晶的熔融吸热峰。如非晶态物质与液晶相共存，则两者的相对含量随热处理而变。此外，从各向同性相急剧冷却，往往冻结成非晶玻璃态。

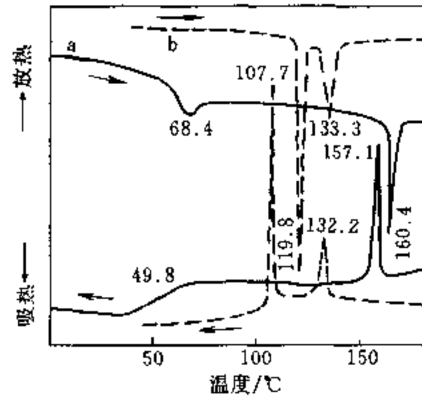
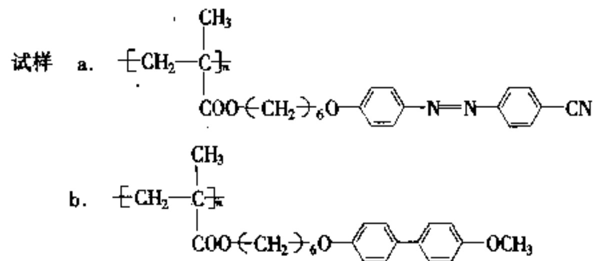


图 4-34 侧链型高分子液晶的相转变



试样量 a=3.3 mg, b=9.0 mg;
升温、降温速率 10 K·min⁻¹

二十三、润滑油的蜡含量[43]

DSC 在石油工业的一项主要用途是测定润滑油的蜡含量和结晶温度，这两项重要的品质控制参数会影响润滑油的低温粘度和润滑能力。

用 DSC 测量润滑油的蜡含量，是将将称取的试样（~20mg）以 10 ℃·min^{-1}在氮气氛下（流速 50 ml·min^{-1}）从 70℃冷却到 -70℃，测量结晶放热，从结晶放热峰面积计算结晶热；按同样条件测定 100%蜡样的降温结晶 DSC 曲线。由试样结晶热与 100%蜡样的结晶热之比，便可按下式求得蜡的质量分数：

$$蜡的质量分数 = \frac{\Delta H_{试样}}{\Delta H_{标准}} \times 100\% \tag{4-40}$$

式中 $\Delta H_{试样}$——试样的结晶热，J·g^{-1}；

$\Delta H_{标准}$——标准物质的结晶热，J·g^{-1}。

按上述方法测得的一种润滑油试样的 $\Delta H_{试样} = 67.03$ J·g^{-1}，于是

$$蜡的质量分数 = \frac{67.03\ \text{J·g}^{-1}}{158.16\ \text{J·g}^{-1}} \times 100\% = 42.38\%$$

二十四、油脂固体脂指数的测定[44]

固体脂指数 S.F.I (Solid Fat Index) 是油脂一项重要的物理性质。S.F.I 与温度有关，量热法（DSC）把 S.F.I（T）定义为

$$\text{S.F.I}(T) = \int_{T_i}^{T} \frac{dQ}{dt} dT \Big/ \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{dt} dT \tag{4-41}$$

式中 $\frac{dQ}{dt}$——热流速率；

T——任意点的温度；

T_i——熔融起始温度；

T_f——熔融终止温度。

采用 DSC 测定 S.F.I，通常是将连续升温熔融 DSC 曲线上各温度下的部分熔融面积除以峰的总面积求得。

图 4-35 是牛油的升温 DSC 曲线。与连续升温法相比，分步升温法（图 4-36）误差小。

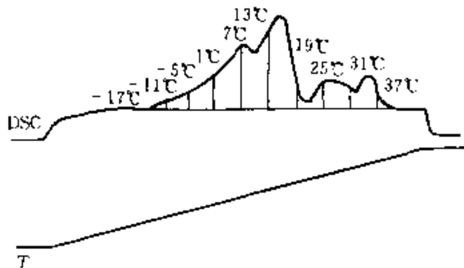


图 4-35 牛油的连续升温熔融 DSC 曲线

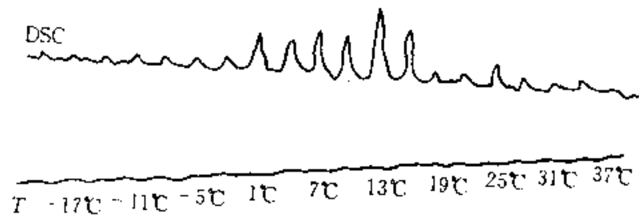


图 4-36 牛油的分步升温熔融 DSC 曲线

二十五、二元系相图的测绘[45]

利用 DSC 测绘合金等多元体系的相图，是一种较为简便的方法。兹以二元系为例。说明这个方法的基本原理。

图 4-37（a）是根据图 4-33（b）的 DSC 数据绘制的相图，为了明显展示这两个图的关系，调换了图 4-37（b）按一般贯例的横、纵轴方向，以纵轴表示温度，自下向上增高。试样 4 的组成正处于共晶点处，从 DSC 曲线可观察到共晶熔融的尖锐的吸热峰；试样 2，3，5 的组成比是介于纯试样 A，B 和共晶点之间，DSC 曲线呈现共晶熔融吸热峰之后，持续吸热，直到全部转为液相才恢复到基线。反过来，测定未知组成比的二元系试样时，利用相图，从吸热恢复基线的温度也可推知体系的组成比。

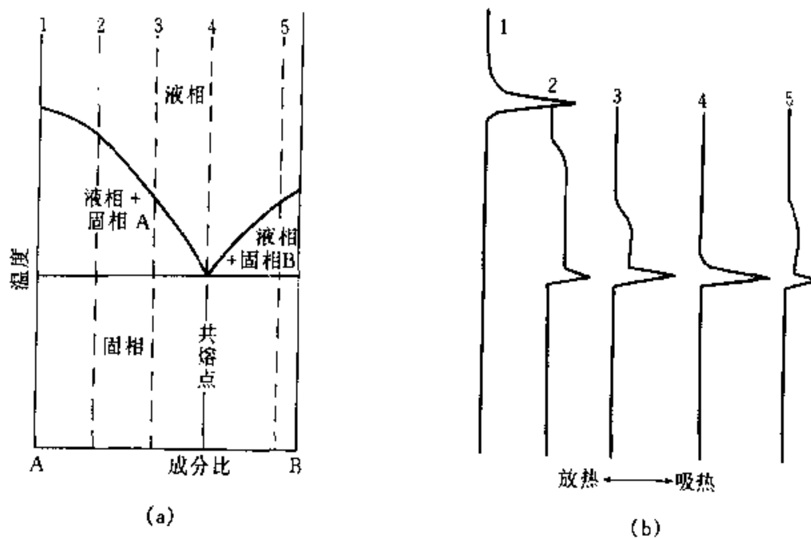


图 4-37 存在共晶点的二元系相图（a）及其 DSC 曲线（b）

（a）相图；（b）DSC 曲线

第三节 聚合物共混物组成与相容性测定

一、聚合物共混物组成的测定[46]

通过共混可赋予原聚合物所不具备的一些独特的性质，因此常需知道共混聚合物（如共混塑料制品）的实际组成。对于某些熔融温度明显不同的结晶聚合物（如聚乙烯-聚丙烯），可由 DSC 测定其熔融热来确定共混组成。但由于热历史影响聚合物结晶度，即熔化热，因此制定共混组成工作曲线的标样与未知样应按相同的方式制备，具有相同的热历史，并按同样的条件测定。

对于聚乙烯-聚丙烯共混物（其熔点接近 140 和 170℃），可采用如下的实验条件：试样量≈15mg，温度程序以 10℃·min^{-1}从 90℃升温至 210℃，气氛 N_2，流速 50ml·min^{-1}。

按上述条件测得的聚乙烯-聚丙烯共混物的 DSC 曲线如图 4-38。

用求积仪或剪纸称重法求出两个熔融峰的面积 *ADEA* 和 *ABCDEA*。由此求得聚乙烯熔融峰面积百分数。根据图 4-34

$$面积/\% = \frac{5.94\text{cm}^2 \times 100}{70.13\text{cm}^2} = 8.5 \tag{4-42}$$

由事先测绘的工作曲线（图 4-39）查得：共混物中聚乙烯的含量为 14.1%。

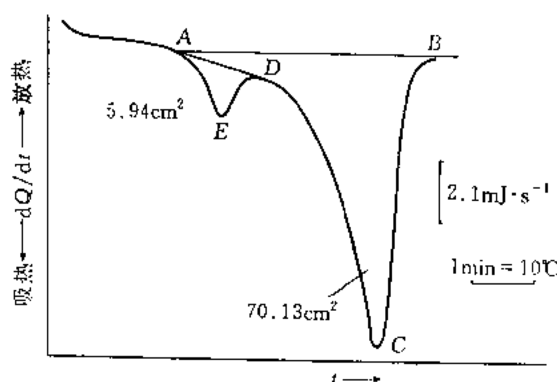


图 4-38 聚乙烯-聚丙烯共混物的 DSC 曲线
（已知聚乙烯的质量分数为 14%）

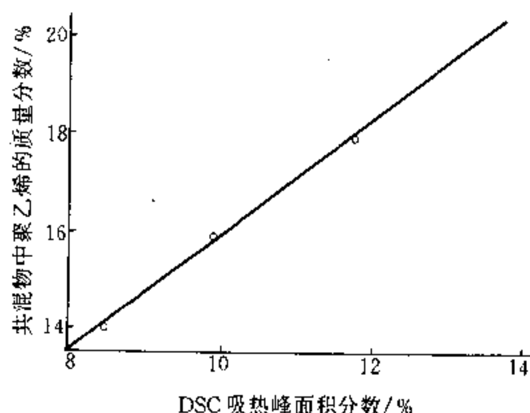


图 4-39 聚乙烯-聚丙烯共混组成的工作曲线

二、无规共聚物的玻璃化转变温度与共聚组成[47]

无规共聚物的玻璃化转变温度 T_g 与共聚组成有关，介于两种均聚物的转变温度之间。T_g 的 DSC 测定法见本章第一节一。兹以苯乙烯-丁二烯无规共聚物为例，数据列于表 4-7。

表 4-7 苯乙烯-丁二烯无规共聚物的 T_g

试样编号	苯乙烯的质量分数 w_1	T_g/K	$T_g^{-1}/10^{-3}\text{K}^{-1}$	试样编号	苯乙烯的质量分数 w_1	T_g/K	$T_g^{-1}/10^{-3}\text{K}^{-1}$
1	1.00(苯乙烯)	385	2.60	4	0.47	252	3.97
2	0.80	337	2.97	5	0.25	215	4.65
3	0.57	272	3.63	6	0(丁二烯)	195	5.13

无规共聚物 T_g 组成遵从如下关系：

$$\frac{1}{T_g}=\frac{w_1}{T_{g1}}+\frac{w_2}{T_{g2}} \tag{4-43}$$

式中　T_g——共聚物的玻璃化转变温度，K；

w_1，w_2——共聚物中组分 1，2 的质量分数；

T_{g1}，T_{g2}——均聚物 1，2 的玻璃化转变温度，K。

将 $w_2=(1-w_1)$代入式(4-43)，并经重排得到

$$\frac{1}{T_g}=\frac{w_1(T_{g2}-T_{g1})}{T_{g1}T_{g2}}+\frac{1}{T_{g2}} \tag{4-44}$$

由表 4-6 数据和关系式（4-44）得到如下的线性回归方程和相关系数 r：

$$\frac{1}{T_g}=-2.57\times10^{-3}w_1+5.13\times10^{-3}$$

$$r=-0.994$$

三、部分相容聚合物共混物的相容性[48]

对于聚合物共混物部分相容的体系，如聚碳酸酯-聚苯乙烯共混物（PC/PS 共混物），各自相的组成和聚合物-聚合物相互作用参数 χ_{12}可从式(4-45)～式(4-47)和式(4-48)分别求出：

$$w'_1=\frac{T_{g1,b}-T_{g2}}{T_{g1}-T_{g2}} \tag{4-45}$$

$$w'_1=\frac{T_{g1}(T_{g1,b}-T_{g2})}{T_{g1,b}(T_{g1}-T_{g2})} \tag{4-46}$$

$$w'_1=\frac{\Delta C_{p2}(\ln T_{g1,b}-\ln T_{g2})}{\Delta C_{p1}(\ln T_{g1}-\ln T_{g1,b})+\Delta C_{p2}(\ln T_{g1,b}-\ln T_{g2})} \tag{4-47}$$

$$\begin{aligned}\chi_{12}=&\{(\varphi'^2_1-\varphi''^2_1)[m_2\ln(\varphi''_1/\varphi'_1)+(m_1-m_2)(\varphi'_2-\varphi''_2)]+\\&(\varphi'^2_2-\varphi''^2_2)[m_1\ln(\varphi''_2/\varphi'_2)+(m_2-m_1)(\varphi'_1-\varphi''_1)]\}\\&\times[2m_1m_2(\varphi'^2_1-\varphi''^2_1)(\varphi'^2_2-\varphi''^2_2)]^{-1}\end{aligned} \tag{4-48}$$

式中　w'_1——在富聚合物 1 相中聚合物 1 的表观质量分数；

$T_{g1,b}$——对共混物观测到的聚合物 1 的 T_g；

T_{g1}，T_{g2}——均聚物 1，均聚物 2 的玻璃化转变温度；

φ'_1，φ''_1——在富聚合物 1 相，富聚合物 2 相中聚合物 1 的体积分数（可由聚合物 1 的质量分数除以聚合物 1 的密度求得）；

m_1，m_2——聚合物 1，聚合物 2 的聚合度。

上述（4-47）中的 ΔC_p 是 T_g 时的摩尔热容之差。

$$\Delta C_p=C_p^L(T_g)-C_p^S(T_g) \tag{4-49}$$

式中 $C_p^L(T_g)$——在 T_g 时液相的摩尔热容；

$C_p^S(T_g)$——在 T_g 时固相的摩尔热容。

上述各量均可从 DSC 实验测得。表 4-8 列出了挤出 PC/PS 共混物的这些结果。

表 4-8 挤出 PC/PS 共混物各组分 PC，PS 在富 PC 相和富 PS 相中的表观质量分数（w）、表观体积分数（ϕ）和聚合物-聚合物相互作用参数

共混组成 PC:PS	T_{g1}/K	T_{g2}/K	富 PC 相		富 PS 相①		富 PC 相		富 PC 相		χ_{12}
			w'_1	w'_2	w''_1	w''_2	ϕ'_1	ϕ'_2	ϕ''_1	ϕ''_2	
1.00	421.5	—	1.0000	—	—	—	1.0000	—	—	—	—
0.80	418.3	376.3	0.9497	0.0503	0.0772	0.9228	0.9429	0.0571	0.0682	0.9318	0.035
0.70	416.3	376.2	0.9173	0.0827	0.0745	0.9225	0.9066	0.0934	0.0658	0.9342	0.035
0.60	414.7	375.4	0.8910	0.1090	0.0527	0.9473	0.8773	0.1227	0.0464	0.9536	0.038
0.50	414.0	375.3	0.8793	0.1207	0.0500	0.9500	0.8644	0.1356	0.0440	0.9560	0.039
0.40	413.5	374.8	0.8709	0.1291	0.0362	0.9638	0.8551	0.1449	0.0318	0.9682	0.042
0.00	—	373.5	—	—	—	1.0000	—	—	—	1.0000	—

① w''_1 是表示在富聚合物 2（PS）相中聚合物 1（PC）的质量分数。其他各量定义见上述。计算 χ_{12}时的 m 值取值 $m_1 = 48.4$，$m_2 = 443.4$。

由表 4-8 中组成各半的共混体系数据 w'_2 0.1207 > w''_1 0.0500，说明聚苯乙烯（组分 2）是更多的溶入富聚碳酸酯（组分 1）相之中。

四、相容性聚合物共混体系

相容性聚合物共混物是指两种或两种以上的聚合物混合物具有单一的均相结构，当共混物含有可结晶组分时具有单一的非晶相结构。用热分析方法表征共混物相深性的依据是相容性共混物与不相容性（或部分相容性）共混物具有不同的玻璃化转变行为。相容性共混物具有单一的随组成而变化的玻璃化转变温度（T_g），而不相容性共混物或部分相容性共混物通常表现出各自组分的 T_g，并不随组成的变化而变或改变很小。如二元共混物呈现相应于原聚合物的两个 T_g。

描述相容性共混物 T_g 随组成变化的关系式较多，其中最常用的有 Fox 方程（4-50）[45]，

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \tag{4-50}$$

式中 T_g——共混物的玻璃化转变温度；

T_{g1}，T_{g2}——聚合物 1 和聚合物 2 的玻璃化转变温度；

w_1，w_2——共混物中聚合物 1 和聚合物 2 的质量分数。

以及 Gordon-Taylor 方程（4-42）[46]。

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} \tag{4-51}$$

式中 k 为一常数。

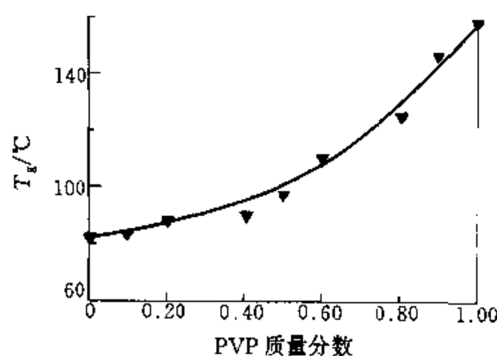


图 4-40 PVP/PVC 共混体系的 T_g- 组成图

图 4-40 为聚（N-乙烯基-2-吡咯烷酮）（PVP）/聚氯乙烯（PVC）共混体系的 T_g- 组成关系[47]。图中的曲线是根据方程（4-51）拟合而得，并给出 $k = 0.34$。

由图 4-40 可见，PVP/PVC 共混物有单一的 T_g 值且随组成单调地变化，因此 PVP/PVC 共混体系是相容的。

实验中为了消除试样热历史的影响，通常以二次升温 DSC 曲线转变的外推始点 T_{eg}或中

点 T_{mg}作为 T_g 值。

五、含有结晶性聚合物的相容性共混体系

含结晶组分共混体系的 DSC（或 DTA）曲线与试样热历史关系很大。因此通常是将试样先等速升温至其熔点温度以上（20～30)℃恒温（2～30）min，再淬火至液氮温度消除热历史的影响，取二次升温时的 T_g 值。

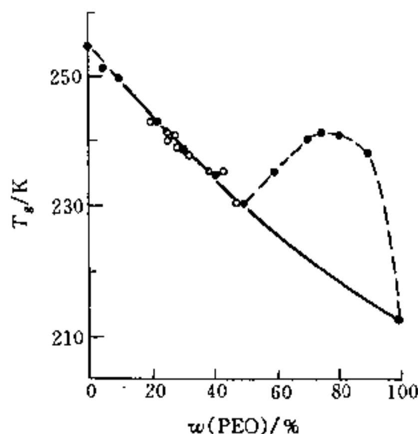


图 4-41 PEO/PU 共混物的 T_g- 组成关系
（图中实线由 Fox 方程预言）

尽管如此，T_g 值有时仍不符合 Fox 方程（4-50）或 Gordon-Taylor 方程（4-51），尤其是当结晶组分含量较高时，如图 4-41 所示的相容性聚氧乙烯（PEO）/聚氨酯（PU）共混体系[50]。这是由于结晶组分 PEO 在淬火过程中已部分结晶，使其在共混物非晶相中含量偏低。因此必须作如下校正。

结晶组分在淬火过程中的结晶度 X_c 可按式（4-52）计算。

$$X_c = \frac{\Delta H_f + \Delta H_c}{\Delta H_f^{\circ}} \tag{4-52}$$

式中　ΔH_f——试样在第二次升温过程中的熔融焓；

ΔH_c——试样在第二次升温过程中的结晶热；

ΔH_f°——100%结晶的纯聚合物的完全熔融焓（可从有关手册或文献中查得）。

共混物中非晶相的实际质量分数 W'可按式（4-53）求出。

图 4-41 中的空心圆点代表共混物的 T_g 值对其非晶相中结晶组分 PEO 的实际质量分数 W'作图，结果与 Fox 方程（4-50）相符合。而 T_g 值对 PEO 的表观质量分数作图（实习圆点）则不符合 Fox 方程。

对含结晶组分的相容性共混体系，可以通过测结晶组分在共混物中的熔点降低，来确定共混体系的相互作用能密度 B。Nishi 和 Wang[51]导出了 B 与熔点降低的关系式：

$$(1 - T_m/T_m^{\circ}) = -B\varphi_1^2 \, (V_{2U}/\Delta H_{2U}) \tag{4-53}$$

式中　T_m°——纯结晶聚合物的平衡熔点；

T_m——结晶聚合物在共混物中的平衡熔点；

φ_1——共混物中非晶聚合物组分的体积分数；

ΔH_{2U} / V_{2U}——100%结晶的纯聚合物的单位体积熔融焓（可从有关手册或文献中查得）。

T_m 和 T_m° 可按 Hoffman-Weeks[46]方法测定，这一方法基于下述关系式（4-54）。

$$T_m' = T_m\left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) + \frac{T_c}{\gamma} \tag{4-54}$$

式中　T_m'——在结晶温度 T_c 下充分结晶的试样的实测熔点；

$\frac{1}{\gamma}$——影响熔点的形态因子。

根据方程（4-54），以 T_m' 对 T_c 作图（Hoffman-Weeks 作图）外推至 $T_m' = T_c$ 即可得 T_m 值。图 4-42 给出了 PEO 及 PEO/PU 共混物的 Hoffman-Weeks 图[50]。

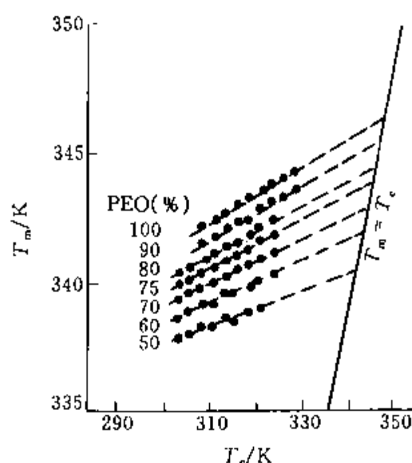


图 4-42 PEO 及 PEO/PU 共混物的 Hoffman-Weeks 图

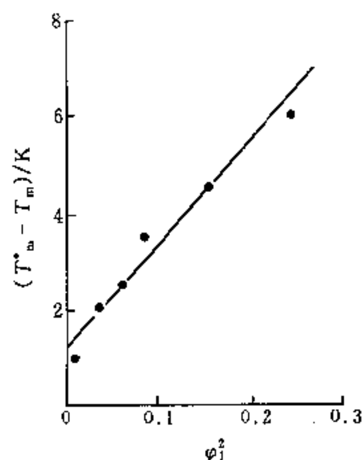


图 4-43 PEO/PU 共混体系的 Nishi-Wang 图

在求得平衡熔点数值之后，以（$T^{\circ}_m - T_m$）对 φ_1^2 作图（Nishi-Wang 图）。根据方程（4-53）及所得（$T^{\circ}_m - T_m$）对 φ_1^2 直线的斜率值即可确定 B 的数值。图 4-43 为 PEO/PU 共混体系的 Nishi-Wang 图[51]，给出该共混体系的相互作用能密度 $B = -3.42\ J/cm^3$。B 是负值进一步支持了 PEO/PU 共混物是相容性的这一结论。

六、聚合物共混体系的液-液相行为

聚合物共混体系通常呈现出两种类型的液-液相行为，即上临界相容温度（UCST）行为和下临界相容温度（LCST）行为。UCST 行为通常只在低聚物混合体系或含有无规共聚物的共混体系中观察到。LCST 行为为聚合物共混体系液-液相行为的最常见形式[52]。

用热分析方法测定共混物 LCST 行为的通常做法是测定一系列不同组成的共混物试样在一系列不同温度下热处理之后的相容性，以确定相分离的临界温度。热处理可以在恒温热台中进行，也可以在 DSC 中进行。图 4-44 为 50/50 的聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）/聚乙酸乙烯酯（PVAc）共混物试样经不同温度下热处理后的 DSC 升温曲线[47]。曲线 2 为经 117℃热处理后得到的 DSC 升温曲线，具有单一的 T_g 转变，表明共混物呈单相结构，是相容性的。曲线 3 是经 227℃热处理后得到的，有两个 T_g 转变，表明已发生了相分离。由此可以初步推断 50/50PMMA/PVAc 共混物的相分离温度在 117℃至 227℃之间，通过热处理温度间隔的缩小即可精确地确定其相分离温度。

另一更简便的方法是通过测量共混物试样的散射光强度或透射光强度随温度的变化来确定其相分离温度。发生相分离时，共混物的散射光强度将大幅度增高，而透射光强度则大幅度减小，其对应的温度即为相分离温度，亦称浊点温度。

实际上，共混物在发生相分离时，由其组分在折光指数上的微小差别，试样将由透明变为浑浊。因此，可以更简便但同样准确地通过目测试样在升温过程中的变化来确定其浊点温度。实验时可将试样夹在两个盖玻片之间置于等速升温的热台上，相分离发生时，原来的透明试样会立即变得浑浊。这一方法的特点是简便而准确。图 4-45 为实测 PMMA/PVAc 共混体系的浊点温度-组成曲线（相图），PMMA/PVAc 共混体系呈 LCST 行为[53]。

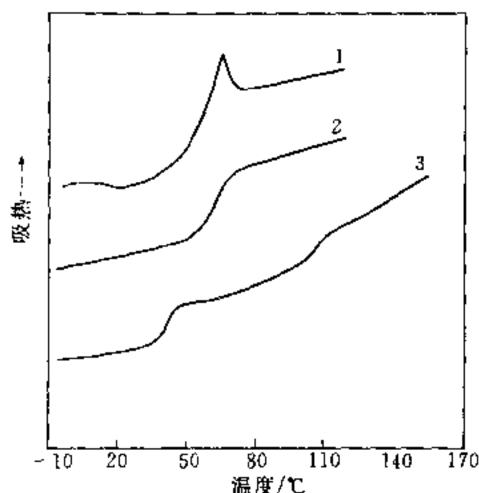


图 4-44 50/50PMMA/PVAc 共混物的 DSC 升温曲线

1—第一次升温；2—117℃热处理后升温；3—227℃热处理后升温

$\bar{M}_w$（PVAc）=453000；$\bar{M}_w$（PMMA）=60000

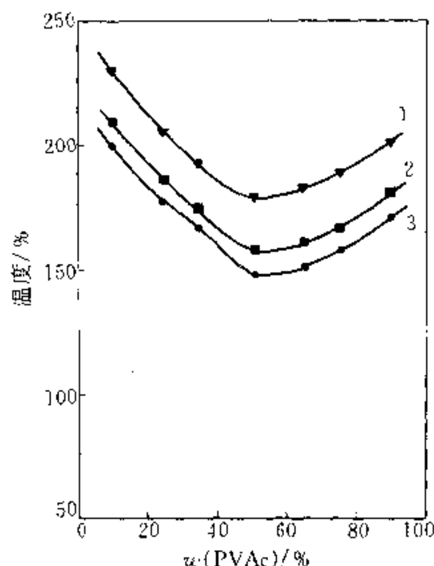


图 4-45 PMMA/PVAc 共混物的浊点温度-组成曲线

$\bar{M}_w$（PMMA）=60000；

1—$\bar{M}_w$（PVAc）=453000；2—$\bar{M}_w$（PVAc）=170000；

3—$\bar{M}_w$（PVAc）=20000；

七、上、下临界相容温度

一个起始为均相的混合物，当降低体系温度至某一值时，开始出现相分离，这一临界点称为上临界相容温度，(Upper Critical Solution Temperature，UCST)，与组成的关系曲线呈向上凸，最高点随分子量增加移向高温。然而，在许多相容的高聚物-溶剂和高聚物-高聚物共混体系，通常表现了随温度升高，组分向相互溶解度降低，组成关系曲线呈向下凹，其临界点的温度称为下临界相容温度（Lower Critical Solution Temperature，LCST)，随分子量增加 LCST 移向低温。

随着高分子合金领域研究的深入和判断相容性实验技术的发展，高聚物共混体系的相图越来越复杂，原始的 Flory-Huggins 理论不能全面解释高分子合金的各种相分离行为，于是出现了状态方程、晶格流体理论、均场理论等以 Flory 理论为基础的新理论。新理论认为：混合体系的混合自由能（ΔG_m）是由混合熵，组分间的热膨胀系数差即自由体积和特殊相互作用 3 部分所贡献的。混合熵项是正的，随温度升高 ΔG_m 下降，是引起 UCST 行为的主因。实验表明 UCST 通常出现于齐聚物共混或高聚物-溶剂体系。对于高聚物-高聚物共混，熵项可以忽略，ΔG_m 取决于组分间相互作用能。相互作用参数 χ_{12}，由自由体积项（对 LCST 起主要作用）和特殊相互作用项组成。McMaster 指出[54]，当 χ_{12}是很小的正值时，共混体系可能出现 UCST 和 LCST 共存的相行为。Inone，丛广民，Ueda 等都相继在实验中观察到这种 UCST 和 LCST 共存的高聚物共混对[55]。

用 DSC 测定聚合物共混体系相分离行为的实验步骤：

① 把均相的共混物快速升温 320℃·min^{-1}至指定温度，并保持足够使相平衡的时间，然后急剧冷却（放进液氮中），使相形态冻结下来；

② 按常规操作测量 DSC 曲线；

③ 重复上述步骤，依次得到不同退火温度下的 DSC 曲线；

④ 根据上述 DSC 结果，单 T_g 的为均相，双 T_g 的为两相，描绘出各个退火温度下的相分离曲线。

图 4-46、图 4-47 分别为羧化度为 8%（摩尔分数）的羧化聚苯醚和聚苯乙烯共混体系的 DSC 曲线及其相图。

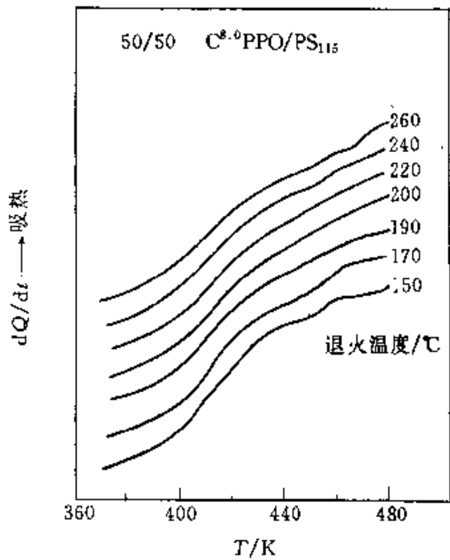


图 4-46 不同退火温度的 DSC 曲线

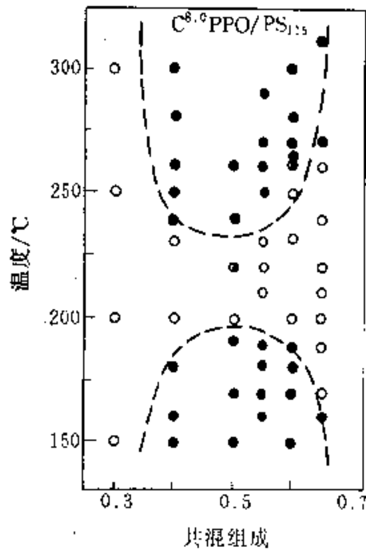


图 4-47 $C^{8.0}PPO/PS_{115}$共混体系的相图

注意事项：

① 聚合物-聚合物共混体系相平衡时间长，尤其是柔性链聚合物，退火时间依不同聚合物而定，作热诱导相分离实验前，必须对其准相平衡时间有充分了解。

② 随时检查相分离行为是否可逆，避免热诱导过程发生不可逆的化学反应。

八、聚联苯酰亚胺/聚硫醚酰亚胺共混体系相容性的 DMA 测量

不同分子结构柔性链/刚性链聚酰亚胺分子复合材料的研究日益引起重视。图 4-48（a）是溶液共混不同配比聚联苯酰亚胺/聚硫醚酰亚胺（PBPI-E/PTI-E）共混物的 DSC 曲线，当 PTI-E 的质量分数≥60%的共混物均明显出现一个玻璃化转变；但是，可能由于在 PBPI-E 中存在一定程度的有序结构，随共混物中 PBPI-E 含量的增多，其玻璃化转变也越来越不明显，这对用 DSC 的结果来确认共混物的 T_g 及相容性带来了困难。

DMA 是较 DSC 更为灵敏的检测高聚物转变行为的方法之一，它不仅能给出高聚物的玻璃化转变，还能检测别的一些次级转变，揭示其分子运动的规律。图 4-48(b)是PBPI-E/PTI-E 共混物的 DMA 曲线。从图中可以清楚地看到，所有组成不同的共混物都有两个转变峰，一个是较宽的 β 转变；一个是 α 转变，即 T_g 转变。β 转变是由酰亚胺基团与对亚苯基基团所形成的僵硬链节绕对亚苯基轴线的转动所引起的，而单一的玻璃化转变峰则表明该共混体系在整个组成范围内是完全相容的。

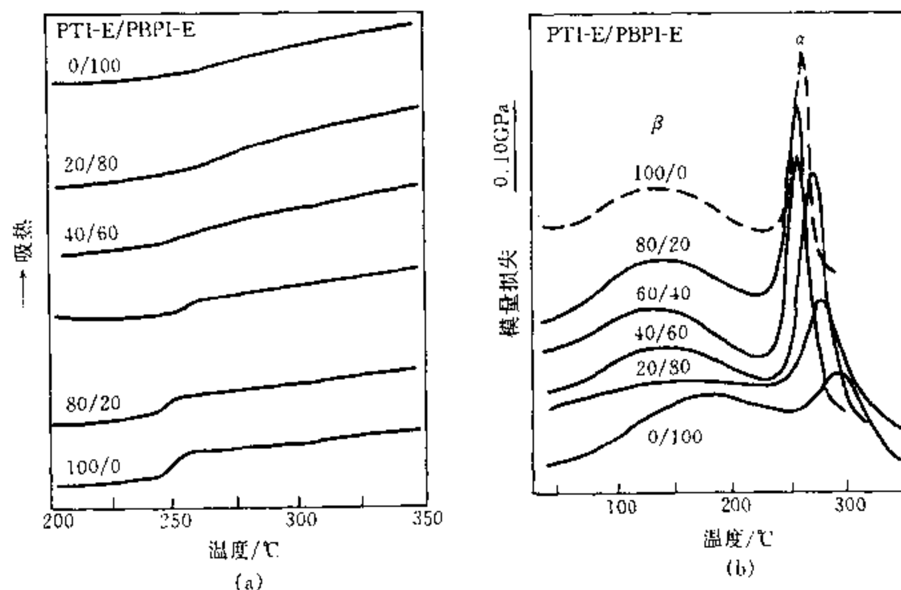


图 4-48 PBPI-E/PTI-E 的 DSC 曲线（a）DMA 曲线（b）

仪器 Du Pont DMA-982❶，升温速率 5℃/min，试样厚度 2mm

第四节 热机械分析（TMA）与动态热机械分析（DMA）

一、用 TMA 测定高分子材料的各向异性性质[56]

热机械分析（TMA）是测量物质的尺寸（长度）随温度的变化。下面以玻璃纤维增强环氧树脂和聚乙烯膜为例，予以说明。

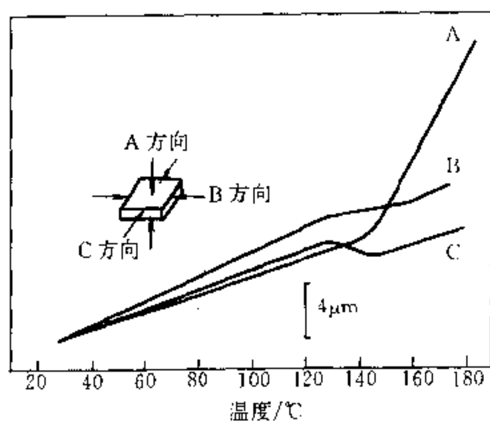


图 4-49 玻璃纤维增强环氧树脂在 3 个方向的 TMA 曲线

试样尺寸 7mm×7mm×1.6mm；

升温速率 2.5℃·min⁻¹，负荷 1g

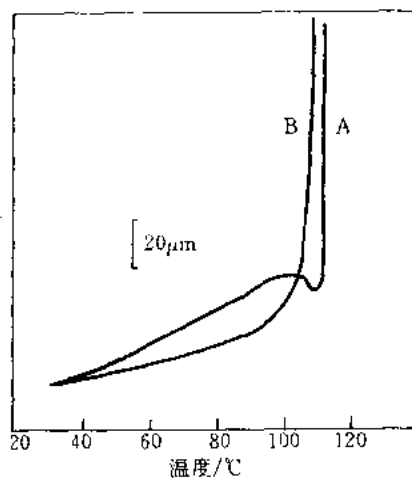


图 4-50 聚乙烯在两个方向的 TMA 曲线

试样尺寸 4mm×10mm；

升温速率 5℃·min⁻¹，负荷 2g

A—拉伸方向；B—与拉伸成垂直方向

❶ 1996 由 TA 仪器公司推出新一代的动态力学分析仪 DMA 2980。

图 4-49 是玻璃纤维增强环氧树脂的 TMA 曲线，膨胀率随测量方向而异，各 TMA 曲线在约 130℃膨胀率的变化是由于环氧树脂的玻璃化转变。

一般来讲，对于聚合物膜，由于制膜时高分子链沿拉伸方向取向，在拉伸方向及其垂直方向膜的物理性质是不同的。图 4-50 是用拉伸法测定的聚乙烯膜在拉伸方向和拉伸成垂直方向的 TMA 曲线。在拉伸方向比之垂直方向有更大的伸长。

二、补强剂对聚乙烯膜的抑制形变[57]

聚乙烯膜广泛用作包装材料，一般可加入补强剂提高聚乙烯膜的性能。

图 4-51 是用拉伸法测定的聚乙烯膜的 TMA 曲线。补强剂的比例越大则膜的伸长越小，这表明补强剂有抑制膜的形变的作用。在约 105℃的收缩是拉伸分子链的收缩，而在约 110℃的急剧伸长相应于熔融。

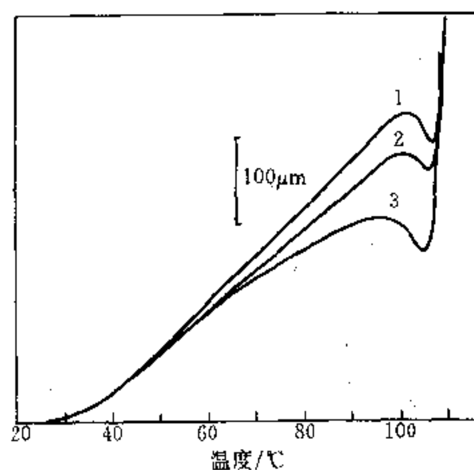


图 4-51 拉伸法测定聚乙烯膜的 TMA 曲线

试样长 2mm；负荷 2g；升温速率 5℃·min⁻¹

补强剂的配合比例：1—10%；2—20%；3—30%

三、聚合物膜 TMA 的针入与拉伸测定[58,59]

聚合物膜的软化温度是膜的重要特性之一，可用 TMA 针入度法予以评价。该法是将一个前端截面积较小的压杆放在置于炉内的试片上，在加载状态来升温。试样开始软化时，压杆针入到试样中，产生形变，该形变起始温度取作软化温度，形变量与膜厚有关。

图 4-52 是聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）和尼龙（NY）几种聚合物针入度测定结果，不同种聚合物的软化温度是不同的。

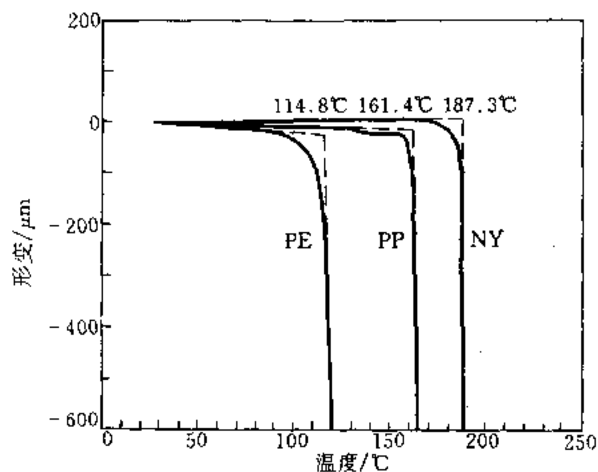


图 4-52 PE，PP 和 NY 的针入度 TMA 曲线

测定条件：负荷 10g，升温速率 5℃·min⁻¹

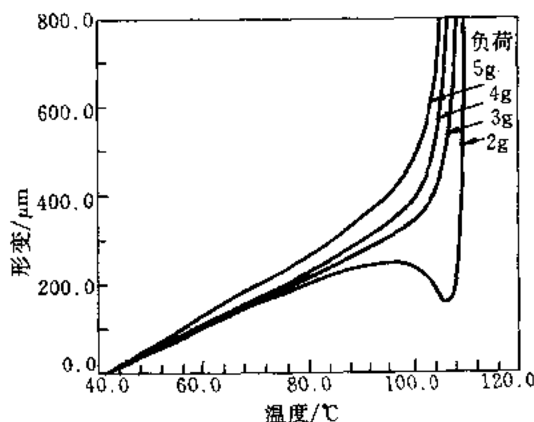


图 4-53 PE 膜在不同负荷下拉伸的 TMA 曲线

试样长 10mm

图 4-53 是对 PE 膜施以 2，3，4，5g 等不同负荷拉伸测定的 TMA 数据，PE 膜随升温而伸长，负荷越大伸长的程度越大，并且转变温度提前。

不同方法测得的软化温度有所不同。

四、由动态粘弹测定求解聚合物转变的表观活化能[60~63]

由动态粘弹测定，可求解聚合物诸如玻璃化转变、局部松弛以及侧链松弛等种种松弛现象的表观活化能，由此可推测与分子结构相对应的各结构单元的运动。

由损耗角正切（tanδ）的峰温 T（K）与频率 f（Hz）的关系，按下式可求出表观活化能 ΔE。

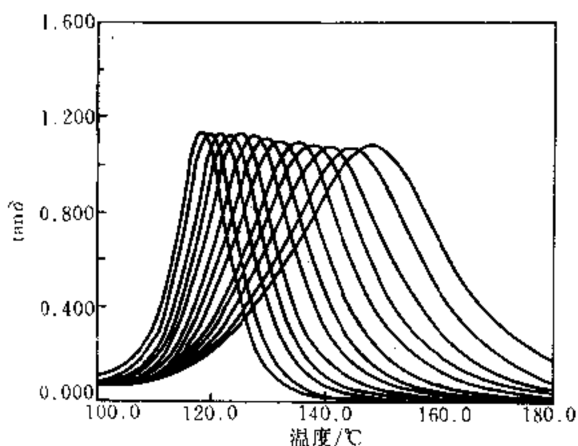


图 4-54 聚甲基丙烯酸甲酯 α 损耗的 tanδ 曲线
变形方式 弯曲式；试样尺寸 20.00 mm（长）×10.00 mm（宽）×2.00 mm（厚）；
升温速率 0.04℃·min⁻¹，
频率 0.01，0.02，0.05，0.1，0.2，0.5，1，2，5，10，20，50 Hz

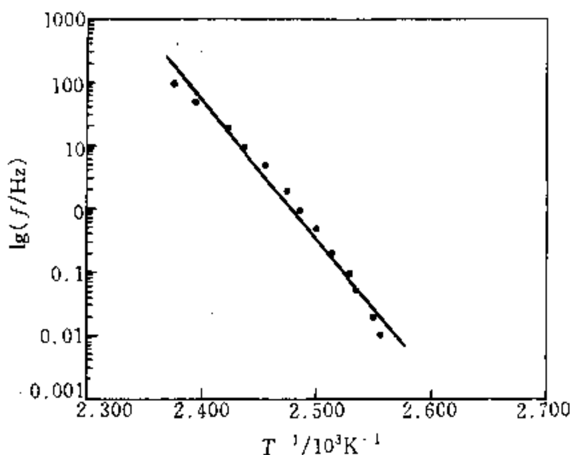


图 4-55 聚甲基丙烯酸甲酯 α 损耗与 $1/T$ 关系图

$$\Delta E = R\frac{\mathrm{d}\ln f}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)} = 2.303R\frac{\mathrm{d}\lg f}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right)} \tag{4-55}$$

以聚甲基丙烯酸甲酯为例，其主转变（玻璃化转变）从 0.01Hz 到 100Hz 在 13 个不同频率下的 tanδ 随温度变化的测定结果如图 4-54 所示。$\lg f$ 对相应的损耗峰温的倒数作图可得一直线（如图 4-55），由其斜率求得该转变的表观活化能为 399.5 $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。

对于 β 松弛等其他松弛过程，均可按上述方法求解相应转变的表观活化能。

五、动态粘弹测量组合曲线的绘制[64]

在聚合物粘弹性测量中，根据"时－温叠加原理"，将温度的变化换算为频率的变化，即可得到在一定温度试样在更宽频率范围内的粘弹特性，构成所谓组合曲线。

Williams-Landel-Ferry 方程[61,62]通常是以式（4-56）表示。

$$\lg\alpha_T = -C_1^{\circ}\frac{T - T_0}{C_2^{\circ} + T - T_0} \tag{4-56}$$

式中　α_T——移动因子，是将在温度 T 时测得的数据换算成参考温度 T_0 时的水平移动量；

C_1°，C_2°——参考温度为 T_0 时的实验常数。

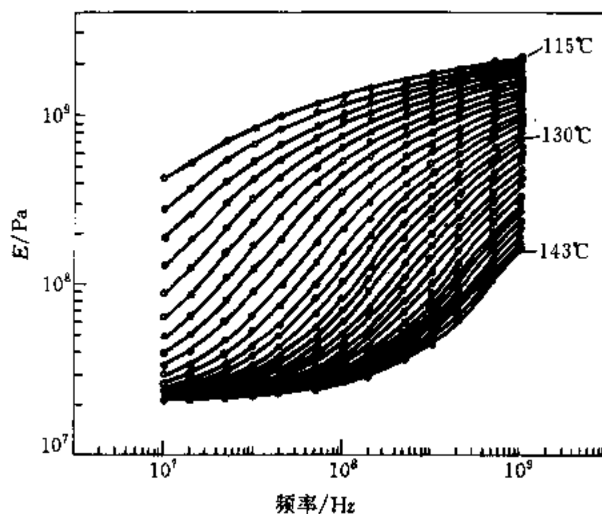


图 4-56　PMMA 在不同温度主转变的 E'-频率曲线

取玻璃化温度 T_g 为参考温度 T_0，则式（4-56）成为

$$\lg\alpha_T = -C_1^g \frac{T - T_g}{C_2^g + T - T_g} \tag{4-57}$$

式中的 C_1^g，C_2^g，对大多数非晶态聚合物来说，其值近似为

$$C_1^g = 17.44，\quad C_2^g = 51.6$$

代入式（4-57），得

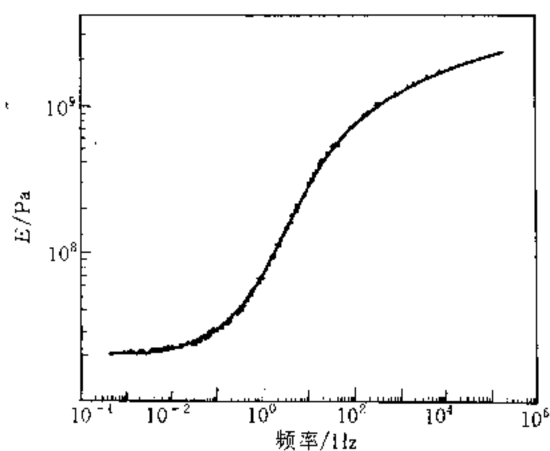


图 4-57　PMMA 主转变的组合曲线

参考温度　130℃

玻璃化转变温度　100℃

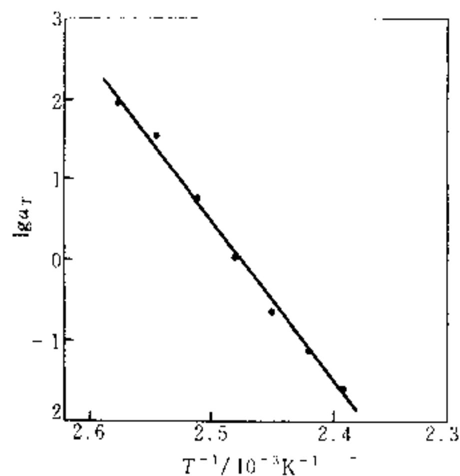


图 4-58　PMMA 主损耗的 $\lg\alpha_T$ 与 $1/T$ 关系图

$$\lg \alpha_T = -17.44 \frac{T - T_g}{51.6 + T - T_g} \tag{4-58}$$

此式可用于玻璃化温度 T_g 到比 T_g 高 100℃的温度范围。

图 4-56 是 PMMA 从 115℃到 143℃的 E'（贮能模量）-频率曲线，由此按式（4-58）可得到图 4-57 的组合曲线，WLF 方程参考温度为 130℃，频率范围从 10^{-5}Hz 到 10^3Hz。

由（4-58）式算出在各个温度的 $\lg \alpha_T$。对 $1/T$ 作图可得 Arrhenius 图（图 4-58），由直线斜率得该松弛的表观活化能为 382.9 kJ·mol^{-1}。如此图呈斜率不同的两条直线，则在不同温区的松弛过程机制是不同的。

第五节 水分测定

一、水-乙醇混合液的 DSC 测定

水-乙醇混合液的 DSC 测定是推测威士忌酒熟化程度的应用例[65]。图 4-59 是把水-乙醇混合液从室温冷却到 -130℃，再升温测定的 DSC 曲线。在升温过程中，观察到在 -62℃左右的乙醇熔化峰和约 -41℃水的再结晶峰。并且，在 -55℃左右观测到水-乙醇复合物的肩状熔化峰。另有资料表明，威士忌贮藏的年数越久，-55℃峰越大，酒的刺激性越小[66]。-85℃和 -50℃的放热峰分别是乙醇和水的再结晶峰。

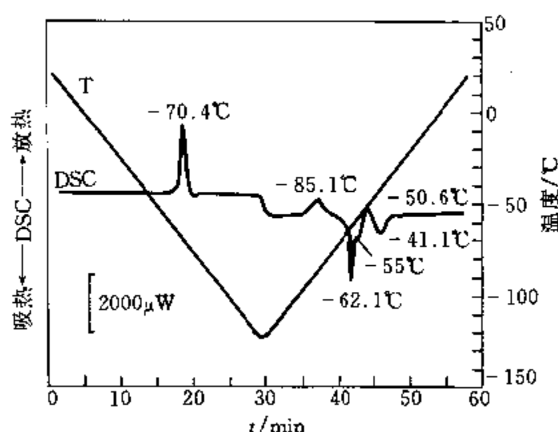


图 4-59 水-乙醇混合液的升温 DSC 曲线
试样 乙醇 60%水溶液；试样量 4.7mg；
升温速率 5℃·min；试样容器为简易密封式

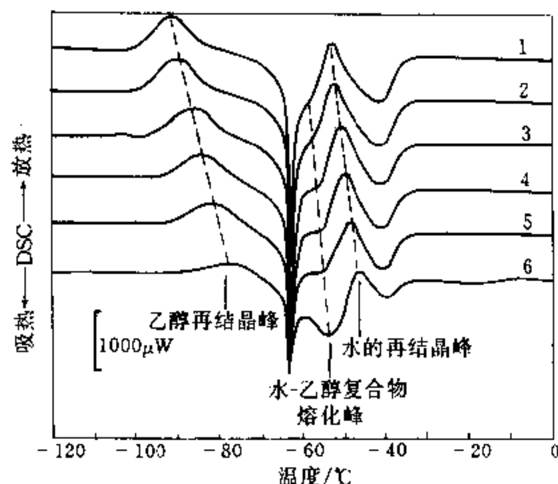


图 4-60 试验前不同降温速率水-乙醇混合液的 DSC 曲线
试样 乙醇 60%水溶液；试样量 4.7 mg；
升温速率 5℃·min^{-1}；试样容器 简易密封试样容器；
测定前的降温速率：1—20℃·min^{-1}；2—10℃·min^{-1}；
3—5℃·min^{-1}；4—2℃·min^{-1}；
5—1℃·min^{-1}；6—0.5℃·min^{-1}

图 4-60 是在室温以不同速率冷却过的试样，再以 5℃·min^{-1}测定的升温 DSC 曲线。显而易见，箭头所指的峰的形状和温度是随测定前的降温速率而变。并且，降温速率越慢在约 -50℃观察到的水-乙醇复合物的熔融峰就越大。

因此，就水-乙醇混合液的 DSC 测定来说，若类比一系列数据，测定前须以固定的速率

降温，再行测定升温 DSC 曲线。

二、自由水、结合水的热分析[67]

对于物质与水共存的状态，水可分成自由水和结合水两种。与物质似乎没有相互作用，在 0℃熔化的水称作自由水；而与物质有相互作用，在 0℃以下也不冻结，即便冻结在 0℃以下就熔化的水称为结合水。结合水和生物的生理现象密切相关，影响到食品、药物等的质量。

这里以含水淀粉为例。图 4-61 是糊化前后含水 50% 淀粉中水熔化的 DSC 曲线。使用密封型试样容器。水熔化曲线的形状明显不同，图中 0℃附近尖锐的吸热峰是自由水的熔化。图 4-51（曲线 2）在约 -5℃观察到的小吸热峰，是淀粉糊化一部分自由水所变成的结合水的熔化。

再以糊精凝胶为例。图 4-62 是含水量不同的糊精凝胶的测定结果。在 0℃附近的吸热峰是自由水的熔化。显然，有一部分水从约 -10℃就熔化，可以认为这是起因于与糊精凝胶具有相互作用的结合水。

图 4-63 是加入的水量与由熔化峰算出的水量之间的比较，由熔化峰算出的水量比加入量小，说明存在未冻结水。

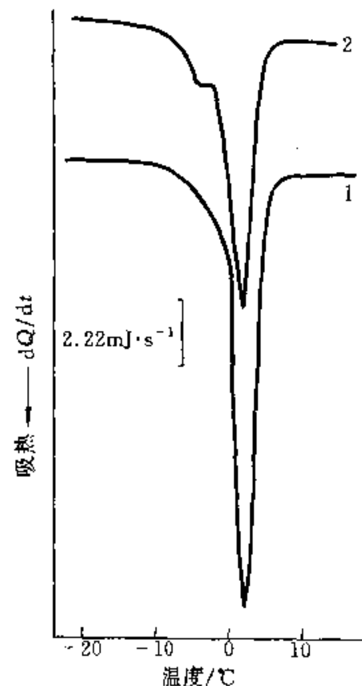


图 4-61 糊化前（1）、后（2）含水淀粉的 DSC 曲线
试样 含水 50% 淀粉 20 mg；
升温速率 2℃·min⁻¹

三、二氧化锰的水分测定[68]

二氧化锰被广泛用作电池的支持电解质，因电池的负极常常是使用碱金属，这样即使含有微量水分，也会自行放电，产生气体，使电池性能变差。

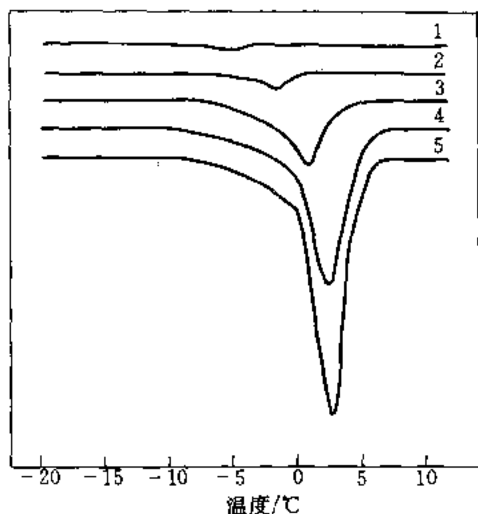


图 4-62 含水糊精凝胶的 DSC 曲线
试样为含水糊精凝胶 20 mg；升温速率 2℃·min⁻¹
加水量：1—2.5 mg；2—5 mg；3—10 mg；4—15 mg；5—20 mg

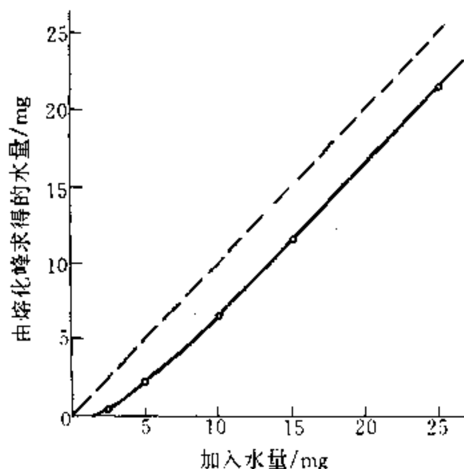


图 4-63 加入水量与从熔化峰求得的水量的比较

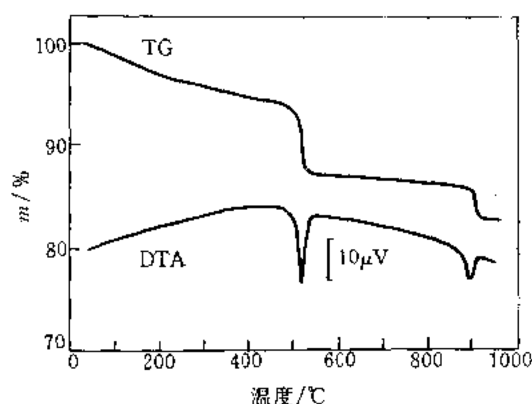
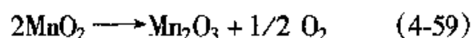


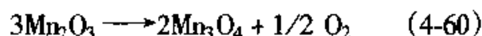
图 4-64　常压测定的 MnO_2TG-DTA 曲线
试样量　40mg；升温速率　5℃·min⁻¹；
气氛　空气 100ml·min⁻¹

因此，为使电池的性能稳定，定量测定其中所含微量水分是十分重要的。

图 4-64 是在常压下测定的 MnO_2 的 TG-DTA 曲线。由 TG 曲线可见，开始升温就有水分蒸发，开始减重。在约 520℃和约 920℃的明显失重，是释放氧的反应：



$$2MnO_2 \longrightarrow Mn_2O_3 + 1/2\ O_2 \qquad (4\text{-}59)$$



$$3Mn_2O_3 \longrightarrow 2Mn_3O_4 + 1/2\ O_2 \qquad (4\text{-}60)$$

根据这个分解反应，在常压加热干燥二氧化锰是不可能的。另据 TG 实验表明，在 0.666Pa 到 300℃几乎全部水分才被蒸发。

四、水合氧化铝的加压脱水过程

压力差示扫描量热计（PDSC）是将 DSC 池置于适当的压力容器中，观察对压力敏感的变化过程，如脱水，催化剂评价，重叠相变的分辨，蒸汽压和蒸发热测定，以及估计树脂固化速率，加速老化或氧化等。

压力 DSC 的实验装置如图 4-65 所示。它是用不锈钢圆筒封闭的 DSC 池。前面有两个气体控制阀和一个压力表。后面有一个放空阀，使用压力上限为 7MPa。

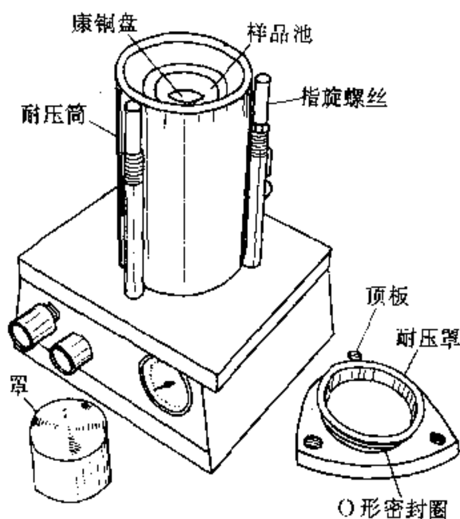


图 4-65　压力 DSC 装置

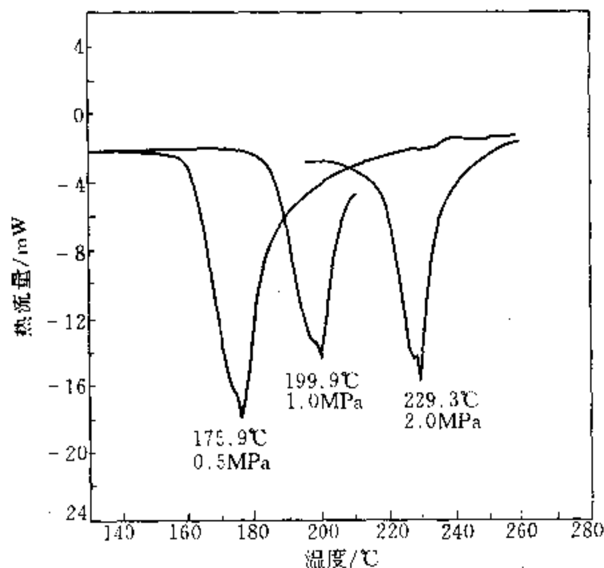


图 4-66　拟 α-$Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 的 PDSC 曲线

将 5mg 试样封装在铝皿中，放置在隆起的平台上。盖上银盖，罩子和顶板，拧紧指旋螺丝。气体由氮气钢瓶经进气控制阀进入 DSC 池，并升压。由出气控制阀调节气体流量 $(20\sim30)ml \cdot min^{-1}$，于恒压恒流下（或静止）测定试样的 DSC 曲线。实验完毕，冷却、泄压、拆卸。

拟 α-$Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 的 PDSC 曲线如图 4-66 所示。曲线表明：斜方晶系层型结构的拟 α-

$Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 层间水的脱除峰温随着压力的升高而升高。

加压热天平也用于类似的测定。

第六节　金属与合金的热分析

一、金属与合金相变热力学参数的测定

（一）金属与合金的结晶和熔化[69]

液体的结晶或晶体的熔化是一类重要的相变，熔融温度的定义如图 4-9 所示（参见本章第二节一），采用热分析方法可测量熔点（T_m）、相变热（Q）并计算熔化熵（S_m）。当 $T < T_m$时，液体发生结晶。设晶体与液体的体积自由焓差为 ΔG_V，结晶晶核为球形，其半径为 r，晶体与液体间的界面能为 σ，则形核时的 ΔG 可表达为：

$$\Delta G = (4/3)\ \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \qquad (4\text{-}61)$$

令$\partial \Delta G / \partial r = 0$，有：

$$r_C = -2\sigma / (S_m \Delta T) \qquad (4\text{-}62)$$

式（4-62）中 $\Delta T = T_m - T$ 为过冷度。在 ΔT 不大时，液体与晶体之间的比热容差 ΔG_P 对 ΔG_V 的影响可忽略不计。在 r_C 处 ΔG 为最大值。这一正的 ΔG 通过合金的能量起伏获得。只有当 $r > r_C$ 时，晶核长大是 ΔG 降低过程。当晶体具有与液体不同成分时形核和长大需要原子的扩散或成分起伏。因此需要孕育时间 τ_S（$\tau_S \propto 1/\phi$）。随着 ϕ 的增加，ΔT 增大。式(4-62) 中的 ΔT 为热力学允许的最小 ΔT。由于 ΔT 的存在，T_m 及 $S_m = H_m / T_m$ 不能通过液体的结晶过程测定(H_m 为相变焓)。

在金属的加热熔化过程中，液体在晶体表面铺展形核。虽然液体形核形成了新的液体与气体和液体与晶体的界面，但同时使晶体与气体的界面消失并使 ΔG 下降，所以液体形成不需要过热。因此 T_m、H_m 及 S_m 可以通过加热晶体测得。建议采用如下实验步骤测量：

① 取重量为 5～10mg 的样品置于样品室，通入恒流量的 Ar 气使样品室的样品得到气体保护；

② 以 $\phi = 20\text{Kmin}^{-1}$的速率从 T_m 以下 200K 加热到 T_m 以上 100K，测量 T_m、H_m。

根据以上步骤测量的 In 的加热熔化曲线见图 4-67。

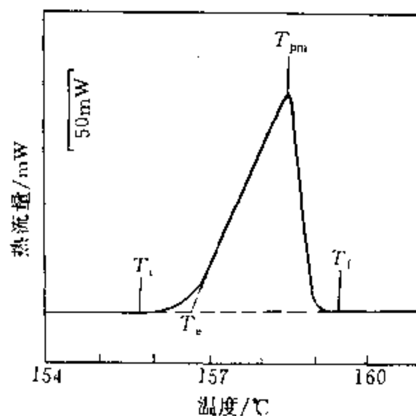


图 4-67　In 的熔化曲线
（试样量 20.398mg，升温速率 5℃/min）

（二）形状记忆合金的马氏体相变[70,71]

在固态相变中，相变含有其他能量项。即使没有动力学因素，ΔT 比液体结晶时大。为获得相变热力学函数，需要测量更多的数据。这里以形状记忆合金的马氏体相变为例讨论固态相变。所谓形状记忆效应是合金能够通过形变诱发马氏体形变，在随后加热合金到母相状态后可恢复其变形前的形状的效应。此类相变的特点是相变时合金成分不变、可以逆方向进行、马氏体形成时其界面为具有较小 σ 的共格界面。但由于两相间晶格常数和体积不同产生弹性力并导致弹性能 E_e（为简单起见，将 σ 也包括在 E_e 中）。E_e

的存在使降温时 M_i（马氏体相变开始温度，f表示相变结束温度）低于两相自由焓相等温度（T_0）。在逆转变过程中，E_e 促进相变，使逆相变温度（A_i）低于 T_0。如果 E_e 不发生松弛，$M_i = A_i$。然而，在逆转变过程中，由于 E_e 在样品中分布不均匀，局部的 E_e 将快速释放而使相变不可逆，其释放的能量（E_f）以声波形式放出。由于 E_f 只是 E_e 的一部分，所以有 $M_i < A_i < T_0$，即存在相变滞后。通过测量相变焓 Q^M、Q^A（为方便起见，Q 和 ΔH 都采用绝对值，如果为负值则在前面加负号）、M_i、M_f、A_i、A_f 等，可以计算上述各热力学量，测量和计算方法如下：

① 取质量为 40～50mg 的样品，形状为 ϕ5.8mm、厚 0.2mm，放入样品室，通入恒流量的 Ar 气；

② 以 $\phi = 20K \cdot min^{-1}$ 的速率从 A_f 以上 20K 冷却至 M_f 点以下 20K，测量 M_i、M_f、Q^M，将样品保留在测量终止温度；

③ 以 $\varphi = 20K \cdot min^{-1}$ 的速度从 M_f 以下 20K 加热至 A_f 点以上 20K，测量 A_S、A_f、Q^A；

④ 采用下列各式计算各热力学相变量：

$$T_0 = (M_i + A_f)/2 \tag{4-63}$$

$$\Delta S \approx Q^M / M_i \tag{4-64}$$

$$\Delta H = \Delta S \times T_0 \tag{4-65}$$

$$E_e = Q^M[(M_i + A_f)/(2M_i) - 1] \tag{4-66}$$

$$E_f = Q^A - Q^M \tag{4-67}$$

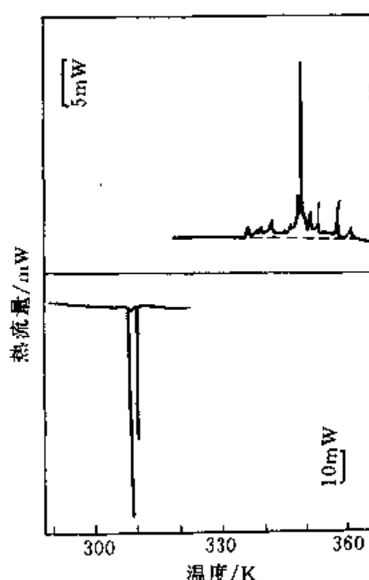


图 4-68 Cu-Al-Ni 单晶的马氏体转变和逆转变[69]

图 4-68 为 CuAlNi 单晶的测量曲线。如果需要确定相变过程中在某一相变分数(x)下的 $E_e(x)$ 和 $E_f(x)$，可参考文献[70]。

(三) 非晶合金的玻璃转变[72～74]

所谓玻璃转变是指玻璃与液体之间的转变，如果金属或合金的液体在冷却时能够避免结晶，则形成非晶合金或玻璃，可以通过液体急冷获得，也可以通过固态反应获得(两纯组元低温扩散或机械合金化，使晶体成为具有比玻璃能量状态高的过饱和晶体，在无法实现原子长程扩散的条件下转变为能量状态低的玻璃)。玻璃转变主要测量玻璃转变温度(T_g)、过冷液体的结晶焓(H_x)以及玻璃转变活化能(E_g)。E_g 的测量见本节“二”。典型的玻璃转变曲线见图 4-69。对于二元合金，由于结晶需要的原子扩散容易实现，通常玻璃在发生玻璃转变之前首先结晶，所以观察不到 T_g 而采用 T_X(玻璃结晶温度)来代替 T_g。越大，合金形成玻璃的能力(GFA)越高。H_X 的大小同样与 GFA 有关。H_X 越小，GFA 越大。H_X 与 H_m 有如下关系[69]：

$$H_X = H_m + \int_{T_m}^{T_X} \Delta C_P{}^{l-n} \mathrm{d}T \tag{4-68}$$

其中 $\Delta C_p{}^{l-n} = C_p{}^l - C_p{}^n$($C_P{}^l$ 与 $C_P{}^n$ 分别为液体和结晶后形成的纳米晶体的比热容)。

T_g、T_X 和 H_X 的具体测定方法如下：

① 将 10mg 左右的非晶合金样品放入 DSC 的加热炉内，通入恒定流量的惰性气体；

② 以 $\phi = 40K \cdot min^{-1}$的速率加热到 $T_g - 100K$ 后以 $\phi = 200K \cdot min^{-1}$的速度冷却至室温；

③ 以 $\phi = 40K \cdot min^{-1}$的速度加热通过 T_g 和 T_X，在 T_X 以上 100K 结束测量；

④ 在测量曲线上测量 T_g、T_X 和 H_X。

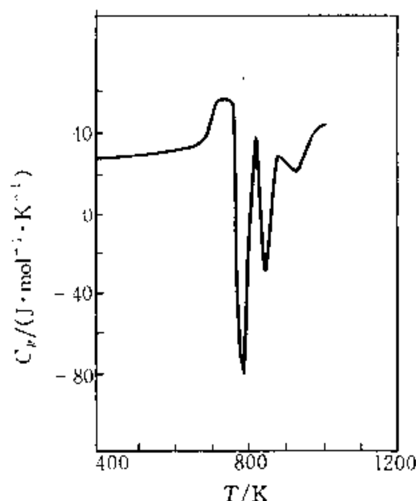


图 4-69 Zr-Al-Ni-Cu-Co 合金的玻璃转变

图 4-70 为 ZrAlNiCuCo 非晶合金计算的 $H^{n-1}(-H_X)$与测量的 $-H_X$ 的比较，两者符合得很好。由于 $C_p{}^n$函数的温度系数很大，所以 H_X 并不随 T_X 的增加而增加。

（四）金属与合金的磁性转变[75,76]

含有 Fe、Co、Ni 的金属或合金在低于某一温度时，出现由顺磁性向铁磁性的磁性转变。由于磁重现象，在磁性变化时，曲线反映出质量变化。磁性转变作为二级相变，相变时 C_p 发生变化，因此也可以通过 C_p 测量得到相变温度。

1. 热重法[75]

① 取质量为 40mg 的金属或合金样品放入热天平称盘中，其形状为 $\phi = 5.8mm$，厚度 $d = 0.2mm$；

② 在热天平称盘周围加一马蹄形永久磁铁；

③ 通入恒定流量的惰性气体；

④ 以 $\phi = 20K \cdot min^{-1}$加热测定磁重变化曲线，以 T_e 定义居里点。

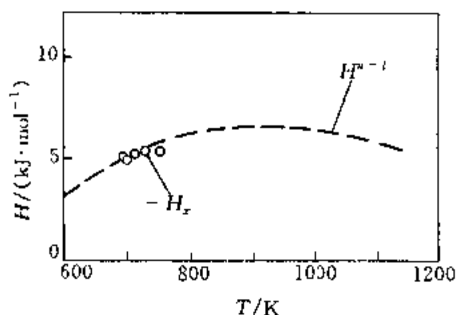


图 4-70 测量和计算的 H_X 的比较[72]

图 4-71 为 Fe-Si-B 合金的测量结果[75]。当样品达到居里点时，磁重发生变化。

2. 比热容法[76]

① 取质量为 40mg 的金属或合金样品放入 DSC 的样品室中，形状为直径 5.8mm，厚度 0.2mm；

② 通入恒定流量的惰性气体；

③ 以 $\phi = 40K \cdot min^{-1}$的速率加热，加热曲线出现 λ 型。居里点定义为 λ 型曲线的峰值。

图 4-72 为根据上述方法对 Ni-Pd 合金的测量结果。应当指出，虽然磁性转变为二级相变，实际上仍存在 ΔH 和 ΔS，只是其数值比一级相变低 1~2 个数量级，可通过对转变的基线积分求得。如 $Ni_{50}Pd_{50}$固溶体的 $\Delta H = 0.22K \cdot J \cdot mol^{-1}$，$\Delta S = 0.48J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。其他二级相变如玻璃转变的情况也是如此。

（五）平衡相图的测定[75]

在测量合金相图的过程中，确定合金各成分相变点的最重要方法为 DTA 方法。例如在建立 Gd-Co 二元相图中，采用 DTA 测定 Gd_3Co 的相变点。其测量方法是：

① 取合金样品约 50g，装在 0.6ml 的平底氧化铝坩埚内，参比坩埚可用空氧化铝坩埚或其

中加入少许氧化铝碎片；

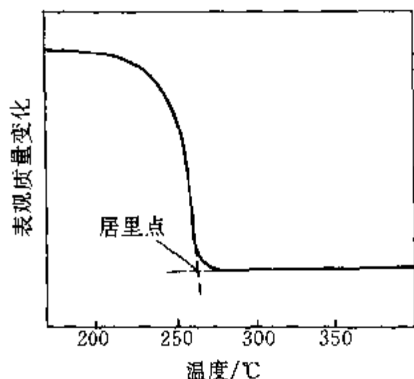


图 4-71 Fe-Si-B 合金的居里转变[74]

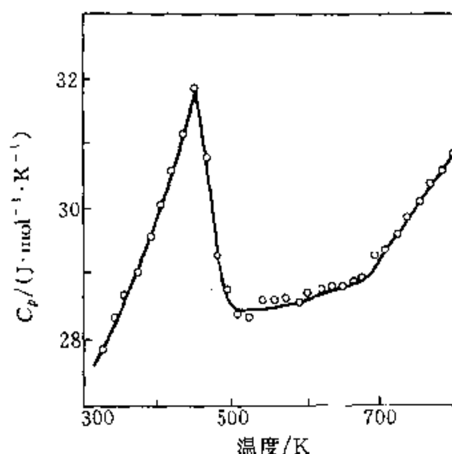


图 4-72 Ni-Pd 合金的比热容测量[75]

② 将 DTA 系统抽真空至 10^{-3}Pa，充入高纯 Ar，再抽空，反复 2 次，以排除残存活性气体；

③ 充入高纯 Ar 至 101.325kPa(一个大气压)；

④ 以 $\phi = 10K\cdot min^{-1}$的速率升温和降温并测定 DTA 曲线的相变点。

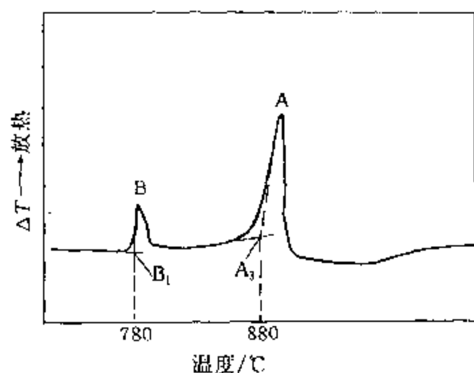


图 4-73 Cd_3Co 合金的相变曲线[74]

图 4-73 为 Gd_3Co 的相变点，测量点表示在 Cd-Co 相图中(图 4-74)。应该指出，其中 780K 的固态相变温度具有一定误差，精确的方法应该通过加热和冷却测量 M_i 和 A_f 后，采用式(4-63)确定。

（六）金属液体及固溶体的混合焓和混合熵的测定和计算[77,78]

金属纯组元 A 和 B 混合成合金液体或固溶体后其 H 不等于 A，B 组元焓 H_A 和 H_B 的代数和，因为溶液或固溶体形成后由于不同原子混合而出现能量的吸收和放出。这种吸收或放出的热量被称为混合焓（H_{mix}）。设 A 和 B 的原子分数分别为 x_A 和 $1-x_A$，则

$$H = H_{mix} + [x_A H_A + (1-x_A)H_B] \tag{4-69}$$

H_{mix}可通过专门制造的 DTA 测量。将组成液体的溶剂在高于其熔点的坩埚内熔化，然后，从 DTA 炉上部将同样温度的溶质液体加入炉中的坩埚内，测量其吸收或放出的热量，即 H_m。在获得 H_m 后，根据手册中的 H_A 和 H_B 值，由式（4-69）确定液体的 H 值。图 4-75 即是测量和计算的 H_{mix}[79]液体的混合熵（S_{mix}）可通过设液体为正规溶液而获得：

$$S_{mix} = -R[x_A\ln(x_A) + x_B\ln(x_B)] \tag{4-70}$$

其中 R 为 Boltzman 常数。当正规溶液不能正确描述溶液的热力学行为时，有各种亚正规溶液模型，其中之一是设两种原子的尺寸不同（$\phi_A \neq \phi_B$）将影响 S_{mix}，即将式（4-70）改为

$$S_{mix} = -R[x_A\ln(\phi_A) + (1-x_A)\ln(\phi_B)] \tag{4-71}$$

在查手册得到纯组元的 S_A 和 S_B 后，可采用类似式（4-69）的方法得到 S。最后得到 $G=H-TS$。

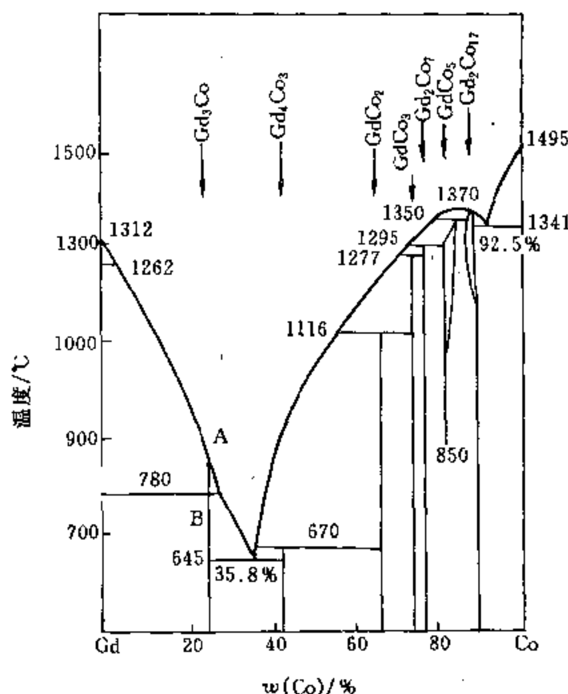


图 4-74　Cd-Co 二元系相图[75]

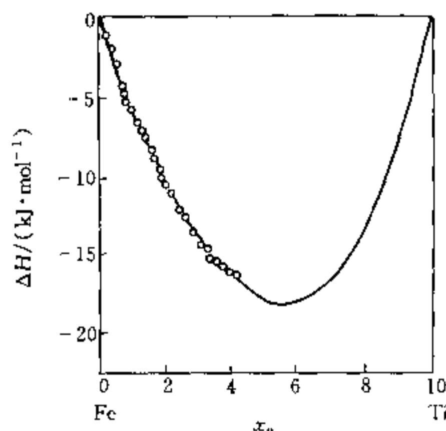


图 4-75　Fe-Ti 合金的 H_{mix}[79]

二、金属与合金相变动力学参数的测定

（一）稳态相图、亚稳态多晶型转变图和不稳态等熵图[80]

描述具有最小 $G(x, T)$ 的相组成的图称为平衡或稳态相图。该相同形成的动力学特征是 x 和 T 的改变速度无限慢，或转变时间 $\tau\to\infty$。

与平衡相图不同，亚稳相的 $G(x,T)$ 为极小值，而非最小值。在 $\tau(T)>\tau_p(T)$ 的条件下将发生亚稳态向稳态的转变，其中 $\tau_p(T)$ 为临界时间。获得亚稳相的方法是使 (x_1, T_1) 状态下的稳定相在 $\tau(T)<\tau_p(T)$ 的条件下快速变化到（x_2，T_2）状态（也可以是只有 x 或 T 单独变化），从而使（x_1，T_1）状态的稳定相无法转变为（x_2，T_2）状态的稳定相而成为（x_2，T_2）状态的亚稳相或转变成其他亚稳相。为获得某一亚稳相，技术上必须能够实现相应的 $\tau(T)<\tau_p(T)$。当液体结晶需要原子长距离扩散时，快速冷却能够满足 $\tau(T)<\tau_p(T)$ 的条件而获得非晶合金，但却不能避免同组分液体与固溶体之间的转变。所以液体在只有发生扩散型结晶才能降低体系自由焓的区域过冷并形成玻璃。描述这种转变的相图称为多晶型转变图（polymorphous diagram）。由于相变时成分不变，所以其相图自由度减少一个，确定 x 的相变只能在确定 T 下进行，即固相线与液相线重合为一条等自由焓的 T_0 线（见图 4-76）。在两个 T_0 线之间为过冷液体（$T>T_k$）和玻璃（$T\leqslant T_k$），T_k 为 Kauzmann 温度。

不稳定相在热力学和动力学上都不能存在。体系的任何微小状态变化都导致 $G(x, T)$ 的降低。亚稳相变化为不稳定相的条件被称为相的稳定性极限。此时新相形核的 $\sigma=0$，$\tau_S=0$（τ_S 是稳定性极限的诱导期）。由于 $\tau_2\ll\tau_p$，转变只能是非扩散转变。当 $T=T_k$（稳定

性极限）时，两相的熵 $\Delta S(T) = S^{l}(T) - S^{C}(T) = 0$，亚稳相立即转变成其他稳定相或亚稳相。由 $T_k(x)$ 构成的相图就是等熵图（见图 4-76）。T_k 线是液体的稳定性极限（即过冷液体与晶体的等熵温度）。晶体的稳定性极限为 T_{SC} 线（即过热晶体与液体的等熵温度），这些等熵线表明亚稳相不存在。由 T_k 和 T_{SC} 可估计合金的 GFA 和确定金属多层薄膜扩散反应制取非晶合金的温度，详见文献 [72, 79, 80]。在 T_k：

$$\Delta S(T_k) = \int_{T_m}^{T_k} \Delta C_P(T)/T \mathrm{d}T = 0 \quad (4\text{-}72)$$

式中 $\Delta C_p(T) = C_p^{l}(T) - C_p^{C}(T)$。确定 T_k 的另一方法为式（4-75），详见（二）。

图 4-76　二元系的多晶型转变图和等熵图

（二）相变活化能的测定[69]

相变活化能的大小与相变级数有关。相变级数高则激活能小。激活能越大，反应越难以进行，这有助于了解亚稳相的稳定性。这里首先讨论作为一级相变的玻璃和液体结晶的激活能（E_X）。

玻璃的结晶过程可以用 Johnson-Mehl-Avrami（JMA）模型来描述。其表达式为

$$X(t) = 1 - \exp[-k(t - t_0)^n] \quad (4\text{-}73)$$

其中 $x(t)$ 为转变分数，是时间（t）的函数。k 是一个依赖 T 但独立于 t 的常数，t_0 为转变孕育期，n 为机制常数或 JMA 指数。该指数能够描述相变特征。例如在大块均匀结晶、而晶核为球状时，$n = 4$。通常 n 在 1～4 之间变化，其中：

$$\ln(k) = \ln(k_0) - E_X/(RT_X) \quad (4\text{-}74)$$

式（4-74）中 k_0 为常数。根据式（4-73）和（4-74），可以求得 JMA 指数和 E_X。具体测量方法如下：

① 将（5～10）mg 的小片样品置于 DSC 的样品室中，通入恒流量的 Ar 气；

② 以 $\phi = 400\mathrm{K \cdot min^{-1}}$ 的速度从室温加热至 T_g 附近不同温度下保温；测量 Q；

③ 设 $Q = H_X$，采用 PE 公司的动力学软件计算 $x(t)$ 和 t_0，使 $\ln(t - t_0)$ 对 $\ln[1/x(t)]$ 作图，其直线斜率为 n，直线截距为 $\ln(k)$；

④ 当在不同 T_X 下测得 $\ln(k)$ 之后，由 $1/T_X$ 对 $\ln(k)$ 作图，其斜率即为 $-E_X/R$。

Ni-P 非晶合金的测量结果见图 4-77 和图 4-78[69]。在转变之初相变在缺陷处进行（$n = 1.3$），随后发生大块转变（$n = 3.5$），最后发生晶体的长大（$n = 0.7$）。玻璃的熔化即玻璃转变为二级相变，其转变遵循 Vogel-Fulcher 定律[72]：

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) - E_g/[R(T_g - T_k)] \quad (4\text{-}75)$$

式（4-75）中定义与式（4-74）类似，τ_0 为常数。具体测量方法如下：

① 将（5～10）mg 的小片样品置于 DSC 的样品室中，通入恒流量的 Ar 气；

② 采用不同 ϕ 将样品由室温加热至 T_X 以上 100K；

③ 令 $\tau = (T_g - T_k)/\phi$[69]，取 $\ln(\tau)$ 对 $1/(T_g - T)$ 作直线，通过改变 T 使采用最

小二乘法回归的直线其方差最小，对应的 $T=T_k$。直线的斜率为 E_g/R。

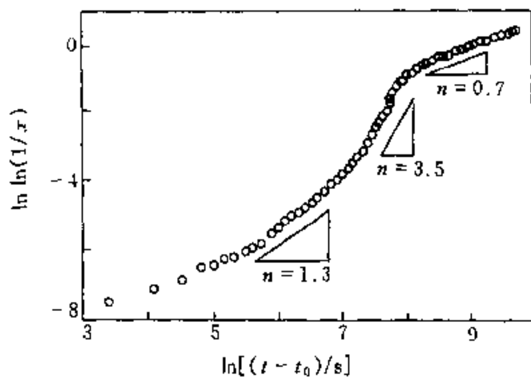


图 4-77 Ni-P 合金 JMA 指数的测量[69]

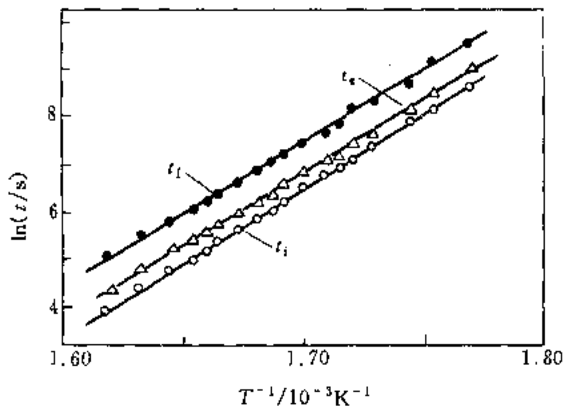


图 4-78 Ni-P 合金 E_X 的测量[69]

图 4-79 为 Pt-Ni-P 合金的测量结果。由此方法得到的 E_g 只有 $1kJ \cdot mol^{-1}$ 数量级，比 E_X 低二个数量级。这说明二级相变的玻璃转变比一级相变的结晶容易得多。

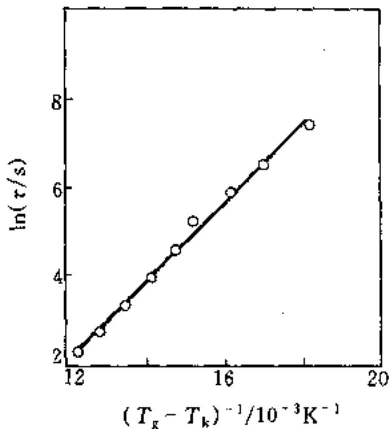


图 4-79 Pt-Ni-P 合金 ln (τ) 与 $1/(T_g-T_k)$之间的关系[72]

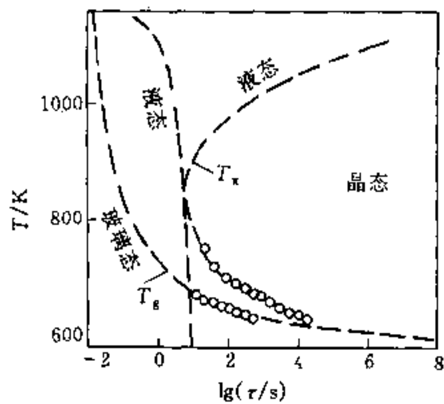


图 4-80 Zr-Al-Ni-Cu-Co 合金的 CTT 图

(三) 等温转变图（TTT 图）和变温转变图（CTT 图）的测定及临界速率的确定

等温转变图（TTT 图）和变温转变图（CTT 图）都是描述等温或变温转变需要的孕育时间（τ_1）和终了时间（τ_f）的动力学转变图。TTT 图的测量方法是通过在高速变温到某一温度后保温不同时间后淬火使其状态在随后的冷却过程中得以保留，通常通过金相观察和 X 射线衍射方法确定 τ_1 与 τ_f。CTT 图与 TTT 图测量方法的不同是连续变温。CTT 图比 TTT 图更有实际意义。CTT 图中的临界速度 $\phi_C = A/\tau_C$ 非常重要(A 为常数，τ_C 是在不同 T 下的最小 τ_1)。获得亚稳相的条件为 $\phi > \phi_C$。就玻璃转变而言，ϕ_C 无法直接测量，间接方法测量 ϕ_C 的基本思想是在 T_g 附近测量玻璃转变和结晶的 τ_1(T)函数。具体测定方法与上节测量方法相同。$\tau_1(T)$的计算方法见式(4-75)。在式(4-75)中采用 T_X 代替 T_g 则得到结晶的 $\tau_S(T)$。图 4-80 是根据式(4-75)获得的 ZrAlNiCuCo 合金的 CTT 图。

三、金属与合金的比热容测定

（一）比热容测定方法和误差估计[81,82]

C_p 测量在 DSC 上进行。通常的测定方法是位移法，测定方法如下：

① 通入样品室恒量 Ar 气气流，以 $\phi=40\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$的加热速度测量空坩埚；

② 以 $\phi=40\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$的加热速率，在同样得氩气保护下。测量样品直径为 5.8mm、厚度为 2mm、质量为（3～50）mg 的样品；

③ 由有试样和无试样得两种情况测得不同热流；

④ 采用与试样相近质量的标准蓝宝石样品，以 $40\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$的加热速率校正测量结果，根据 DSC 的计算软件计算 C_p；

⑤ 为提高测量精度，可多次测量后平均来降低误差（根据数理统计理论 N 次测量平均值的误差会减少到原来误差的 $N^{-1/2}$）[81,82]。

由于 C_p 测量是多次测量，在放入样品和标样时由于每次测量时其坩埚和样品位置的不同而导致误差。ΔH 是由热流峰与基线间的积分面积求得，误差不超过 ±0.5%。因此采取焓方法测量 C_p[82]可降低误差，具体做法如下：

① 样品质量为（3～50）mg，样品形状与位移法相同。将样品放入样品室，通入样品室恒流量的 Ar 气；

② 以 $\varphi=(0.1\sim10)\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$的速度加热，每次加热 10K 后保温，保温时间为加热 10K 所需时间的 3 倍，因此平均的 φ 为使用的 φ 的 1/4。在完成保温后重复上述过程；

③ 与上述相同方法测量空坩埚；

④ 测量样品的曲线减去空坩埚的测量曲线，然后对获得的曲线由保温时的基线和加热时的吸热曲线之间的面积积分后除以加热温度区间就得到 C_p。

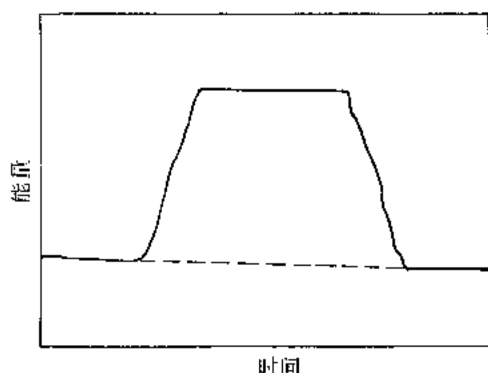


图 4-81　焓方法的测量示意图

测量的示意图见图 4-81。焓方法的一个优点是在测定非晶合金比热容（C_p^g）时，非晶合金松弛所放出的热量同时出现在加热和保温时的曲线上而不会对 C_p^g 本身造成很大影响。

测量 C_p 时，虽然在样品室通入保护气，仍要特别注意样品的氧化问题。在较高 T 下，金属与合金会发生微量氧化并放热而导致测量的 C_p 函数的温度系数降低。因此在测量易氧化的合金时，需要对样品密封，根据经验，测量后氧化质量增加不超过 1%时其测量结果是可以接受的。

（二）亚稳固体（纳米晶、非晶体、过热晶体）比热容的测定[72,73]

亚稳固体 C_p 测量的特殊性在于需要避免与 T 和 t 相关的亚稳态向稳态的转变。在 DSC 通常的升温速率下，存在发生明显亚稳态向稳态转变的温度。就纳米合金而言，在（0.4～0.6）T_m 晶粒开始明显长大。图 4-82 为 ZrAlNiCuCo 的 C_p^n 曲线。在 757K，C_p^n 曲线出现比热容函数的斜率变化，表明出现晶粒长大。

非晶合金没有确定的热力学状态。液体在急冷成为玻璃的过程中，玻璃保留了液体转变

为玻璃时的高能量状态，被称为淬火玻璃（the quenched glass）。将淬火玻璃加热到低于 T_g 的某一温度则导致淬火玻璃放出热量而降低其能量状态。这种玻璃被称为松弛玻璃（the relaxed glass）。松弛玻璃如果在某一温度下时效能够进一步降低能量，时效时间越长，能量状态越低。在测量 $C_p{}^g$ 过程中，使用不同的 ϕ 加热玻璃相当于不同时间的时效。因此 φ 越小，其能量状态和 $C_p{}^g$ 越低。图 4-82 为分别采用 $\varphi=25$、50、100、200 和 400K·min^{-1}测得的 ZrAlNiCuCo 非晶合金的 $C_p{}^g$。

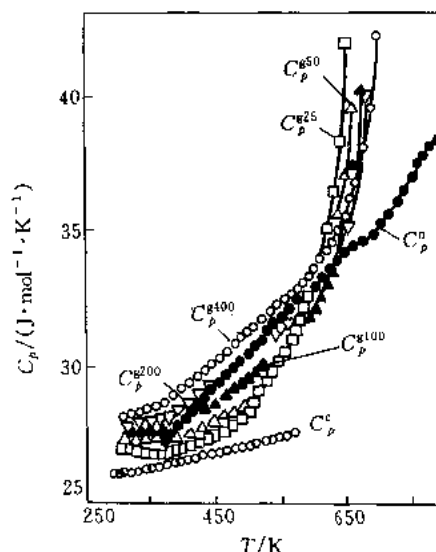


图 4-82 Zr-Al-Ni-Cu-Co 合金的 $C_p{}^g$，$C_p{}^c$，$C_p{}^n$[73]

$T>T_m$ 的晶体称为过热晶体。为测量其 $C_p{}^C$，必须避免晶体的熔化。由于晶体表面和内界面原子存在 σ，在 T_m 其原子振动振幅均方根首先达到原子半径而熔化。而晶体内部仍处于亚稳状态。因为如果能够避免界面的出现，合金就能够过热。为此可以通过采用单晶来避免内界面，而表面则通过在金属表面镀与基体界面共格的高熔点金属膜使表面成为共格界面而降低 σ，最终获得过热晶体并测量其 $C_p{}^C$。

（三）液体和过冷液体比热容（$C_p{}^l$）的测定

由于液体容易与坩埚发生化学反应，所以在测量 $C_p{}^l$（$T>T_m$）时，只能在不发生化学反应的前提下采用导热系数好的坩埚，如 Au、Pt 等。测量方法见本节三之（1）。通常测量 $C_p{}^l$（$T>T_m$）时 $\varphi<0$。其原因是 DSC 只能测量 $T<1000$K，如果 $\varphi>0$，熔化转变峰导致 T_m 以上数 10K 仍有相变而不能测量 $C_p{}^l$。所以 $\varphi<0$ 可增加测量温度区间。在 1000K 以上，只能采用间接方法测量比热容。方法之一是在不同温度下测量其 T_m［见本节一之（6）］，然后通过下式首先计算 $C_p{}^l$ 与组成合金的元素的机械混合物的比热容差 ΔC_p，最后计算 $C_p{}^l$：

$$\Delta C_p(T_1)=[H_m{}^l(T_2)-H_m{}^l(T_1)]/(T_2-T_1) \tag{4-76}$$

$$C_p{}^l(T_1)=\Delta C_p(T_1)+x_A C_{pA}{}^l(T_1)+x_B C_{p_B}{}^l(T_1) \tag{4-77}$$

式中 $C_{p_A}{}^l$ 和 $C_{p_B}{}^l$ 分别是纯组元 A 和 B 的比热容，可以通过查手册获得。

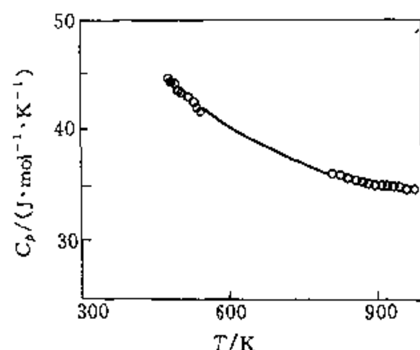


图 4-83 Pt-Ni-P 合金的 $C_p{}^l$[74]

液体在 $T<T_m$ 时被称为过冷液体。金属液体结晶的孕育期很短，因此只能在略低于 T_m 的温度测量 $C_p{}^l$。扩大 $C_p{}^l$ 的测量温度范围或获得较大过冷度的方法是避免异质形核，这包括：①采用玻璃坩埚如石英坩埚增加液体在坩埚壁上结晶所需的 σ；②将液体加热到高温使液体中的晶核熔化以避免异质形核；③减小过冷液体的体积使其中包括异质核心的可能性减小。获得液滴的方法是将液体在 Ar 气中搅拌，然后加入乳化剂。乳化剂一般为非晶态无机物或有机物。1g 合金中加入 5ml 的乳化载体后可获得尺寸为 5～30μm 的液滴。方法 3 的缺点是难以精确测量 $C_p{}^l$。

在远低于 T_m 的 T_g（约 $0.5T_m$）附近可以通过加热玻璃得到过冷液体来测量其 $C_p^{\,l}$。对于具有高玻璃形成能力的合金，过冷液体在正常 φ（如 $20K \cdot min^{-1}$）条件下可以存在 20～30K 而不会结晶。为扩大 $C_p^{\,l}$ 测量温度区间，使用不同 φ 加热玻璃而在不同 T_g 转变。由于过冷液体仍然可以存在于 20～30K，所以过冷液体的测量温度区间增大。图 4-83 同时测定了 PtNiP 合金在 T_g 和 T_m 附近的 $C_p^{\,l}$。

四、金属和合金的抗氧化性能[77]

热重法可以测量样品加热或保温过程中的质量变化，因此用来研究金属和合金的抗氧化性能或耐腐蚀性能，也可测定在不同介质中或介质的不同浓度中合金的耐氧化能力。具体测量方法如下：

① 采用 10mg 的样品以 $\varphi = 500K \cdot min^{-1}$ 的加热速率加热到指定温度，然后以不同时间间隔保温。

② 用真空泵将炉子抽真空，之后通入不同浓度的一定介质。

③ 测量质量增加与时间的关系。

图 4-84 为 Fe15Cr 在 900℃下不同浓度 H_2O% 时合金的耐氧化能力[9]。可见 H_2O 的浓度明显改变其腐蚀量。

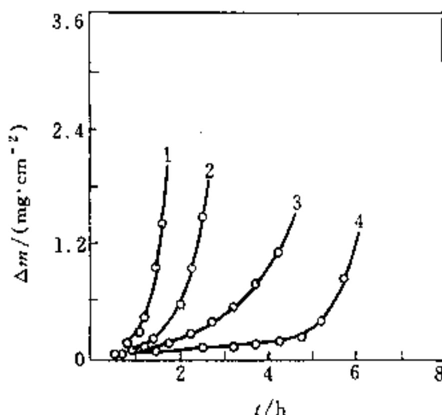


图 4-84 Fe15Cr 在 900℃不同 H_2O 浓度下的 TG 曲线[76]
1—$\varphi(H_2O)=10\%$；2—$\varphi(H_2O)=6\%$；3—$\varphi(H_2O)=3\%$；4—$\varphi(H_2O)=2\%$

五、非晶态合金热膨胀系数测定与 DMA 测量[77]

利用动态热机械分析仪（DMA）能够在拉伸、压缩、悬臂梁、三点弯曲等多种条件下静态或动态测量材料的弹性模量，也可以进行恒应力或恒应变测量，因此能够测量膨胀系数、应力松弛、蠕变等多种材料力学性能。是一种应用很广的力学性能测量仪器。这里仅以膨胀系数的测量为例。图 4-85 是 Fe-Co-Si-B 非晶合金的热膨胀曲线，其中曲线 1 为非晶合金的松弛状态，曲线 2 为非晶合金的淬火态。在结晶前，淬火状态的样品其线膨胀系数比松弛状态的线膨胀系数约低 8%。

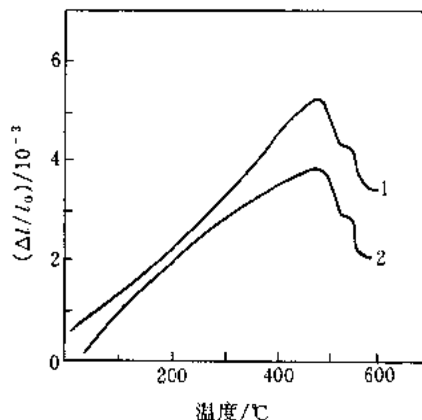


图 4-85 Fe-Co-Si-B 合金的热膨胀曲线[77]
1—松弛状态；2—淬火态

第七节　与转变有关的其他测定

一、悬浮态冷冻细胞的 DSC 测定[83]

探索悬浮态细胞冷冻保存过程的损伤因素，可为设计临床冷冻保存方案提供参考依据。

1. 实验装置

低温 DSC 实验的冷源装置如图 4-86 所示。它是用一个金属冷冻杯罩住 DSC 池，杯内灌注液氮。金属冷冻杯外面再用开口的玻璃钟罩罩住。

2. 试样制备

在无菌条件下，分离出人骨髓及外围血单个核细胞，粒细胞及红细胞，从水囊引产胎儿肝脏制取人胎肝单个核细胞。实验室连续传代培养 HL-60 细胞系，CTLLZ 细胞系及 L929 细胞。将上述细胞分别在含 DMEM 培养基、冷冻保护剂 DMSO（MERCK）及人 AB 型血清的混合液中悬浮待测。用医用微量加样器吸取悬浮液，1μL，滴入铝质液体密封皿。

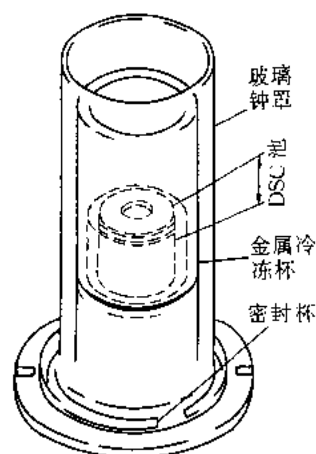


图 4-86　低温 DSC 冷源装置

图 4-87 为含 10% 人 AB 型血清 ABS 的 MCCOYS5A 培养液的 DSC 曲线。在上述溶液中加入冷冻保护剂 DMSO，则 DSC 曲线如图 4-88 所示。由此测得：①培养液和其加入血清及冷冻保护剂后的冰点、潜热、过冷度及低温比热容值；②复温过程出现 2 个吸热峰 -2.6℃（178J·g^{-1}）及 7.1℃（7.5J·g^{-1}），均不属纯水相的熔冻过程，表明含有低温保护剂的溶液是作为整体冻结与熔化的；③当细胞密度增大时，DSC 曲线上的放热峰左移，吸热峰右移，因此，设计临床降复温程序时，必须考虑细胞密度的因素。

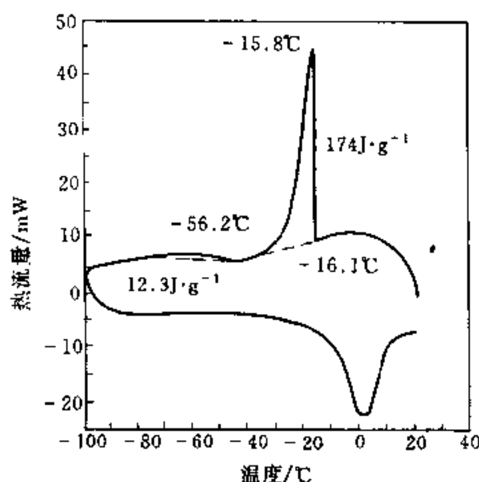


图 4-87　McCoy 's5A-ABS 溶液 DSC 曲线
样品质量为 3.91mg，降温速率 5℃·min^{-1}

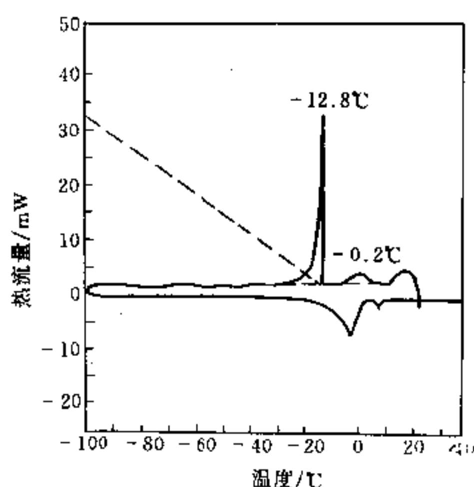


图 4-88　10%ABS-10%DMSO-80% MoCoy 's 5A 溶液 DSC 曲线
样品质量为 3.90mg，降温速率 5℃·min^{-1}

二、聚合物转变与其热历史[84]

聚合物经历不同的热过程，内部结构就会有所差异，相应地，其转变温度（T_g，T_m）也就不同。兹以聚酯 PET 为例，予以说明。

1. 降温速率对玻璃化转变的影响

在聚合物玻璃化温度以上以不同的降温速率来冷却试样，可使其具有不同的热历史。图 4-89 是按不同方式冷却的 PET 试样 20℃·min^{-1}升温的 DSC 曲线，这些曲线在玻璃化转变前后的比热容之差几乎没有改变，除快速冷却 PET 的 DSC 曲线而外，其余均在玻璃化转变的后期呈现异常吸热峰。并且该吸热峰有随降温速率加快而变小的趋势。这是由于慢速降温有利用链的密堆砌，因而升温达到玻璃化转变时其内部结构应有较明显的突变。

2. 熔融峰随不同热处理的变化

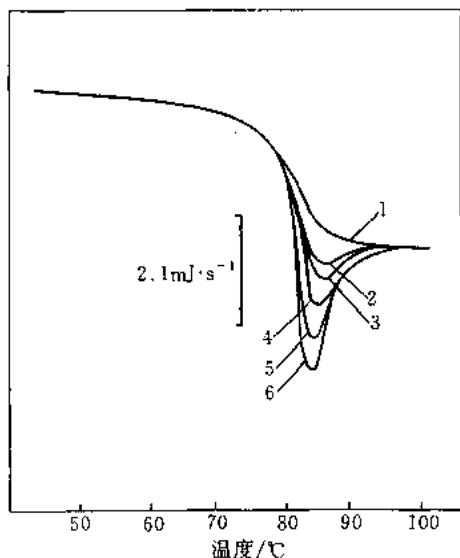


图 4-89 经不同降温速率冷却的 PET 试样的玻璃化转变
试样量 18.3mg；升温速率 20℃·min⁻¹；
冷却方式 从 100℃冷却；降温速率分别为：
1—快速冷却；2—10℃·min⁻¹；3—5℃·min⁻¹
4—2℃·min⁻¹；5—1℃·min⁻¹；6—0.5℃·min⁻¹；

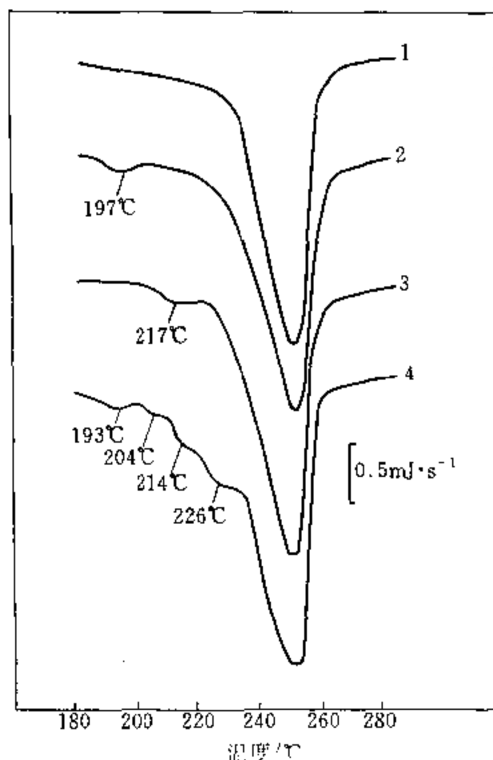


图 4-90 PET 的熔融峰随热处理不同的变化
试样量 18.3mg；升温速率 20℃·min⁻¹；
从 285℃冷却，冷却方式：
1—快速冷却；2—在 190℃热处理 3min；
3—在 210℃热处理 5min；
4—每隔 10℃热处理 10min，直到 185℃

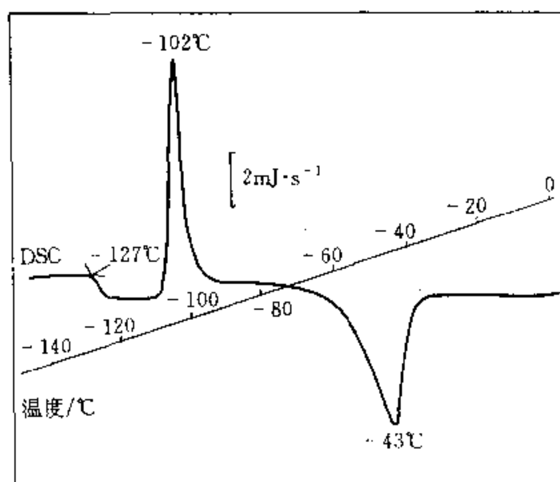


图 4-91 硅橡胶的 DSC 曲线
试样量 10mg 升温速率 10℃·min⁻¹

从 PET 的熔融状态经不同温度对其进行热处理，使其冷却，从而具有不同的热历史。除快速冷却的 PET 的 DSC 曲线而外，均在熔融峰前在比各自的热处理温度略高的温度观察到小的吸热峰。并且该峰随热处理的不同而异（图 4-90）。由这类熔融峰的形状可推测试样的热历史。

三、硅橡胶的热分析[85]

硅橡胶具有优良的耐热性和电绝缘性能，并且耐化学试剂、耐油、耐水，可制成各种电气元件、机械零件，并在家庭用品、食品加工、医药等领域，广泛应用。

硅橡胶的特性随添加剂的种类及其用量、以及混料和硫化条件而异，采用热分析方法可考察硅橡胶的各种热学性质。

图 4-91 是硅橡胶从 -150℃到 0℃的 DSC 曲线。所用试样是快速冷却到 -150℃以下的，从图中观察到在约 -127℃的玻璃化转变、约 -102℃的结晶放热，以及约 -43℃的熔融吸热。

为评价硅橡胶的耐热性，可测其TG-DTA曲线（图4-92）。当试样分解时，在TG曲线上可观察到失重和DTA曲线的放热峰，从大约300℃开始失重，到600℃有约49%的试样分解。

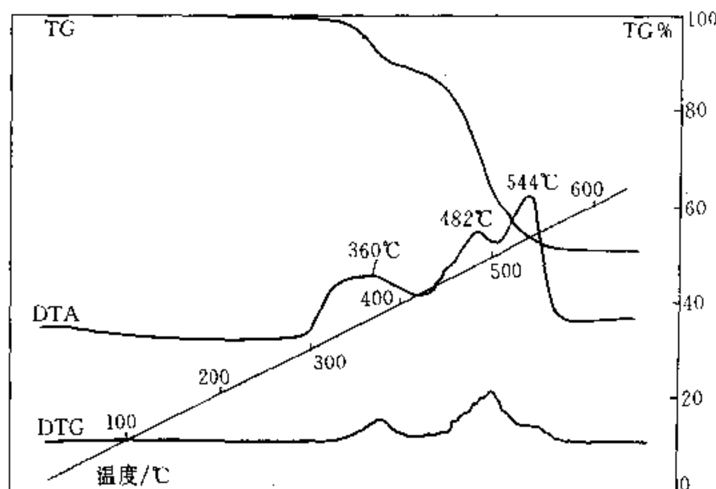


图4-92　硅橡胶热分解的TG-DTA曲线

试样量　15mg；升温速率　10℃·min⁻¹；气氛　空气，200ml·min⁻¹

四、混合油脂的热分析[86]

用DSC可检测混合食用油，以猪油和牛油的混合油为例，兹列举采用SSC/560U DSC密封试样容器测定的结果。

图4-93为混合油熔融的DSC曲线。纯猪肉的DSC曲线在约30℃呈尖锐的吸热峰，随着牛油混入比例的增大，该峰温略降低并变小，纯牛油则几乎观察不到该峰。

试样量　40mg；升温速率　2℃·min⁻¹

曲线编号	猪　油 %	牛　油 %
1	100	0
2	75	25
3	50	50
4	25	75
5	0	100

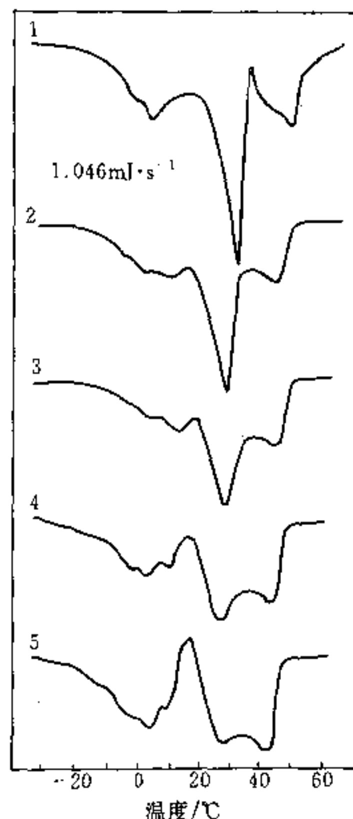


图4-93　混合油熔融的DSC曲线

依据图中该峰高度，可判断混合油中牛脂（或其他油脂）的含量。

五、食用肉的DSC测定[87]

食用肉含有大量的蛋白质、脂肪、测定其热变性和熔融行为，可得到有关食品品质的信息。兹列举猪里脊肉的高灵敏DSC测定。

图4-94是原来生肉和在70℃热处理20min后的测定结果。大约在28℃和42℃的吸热峰

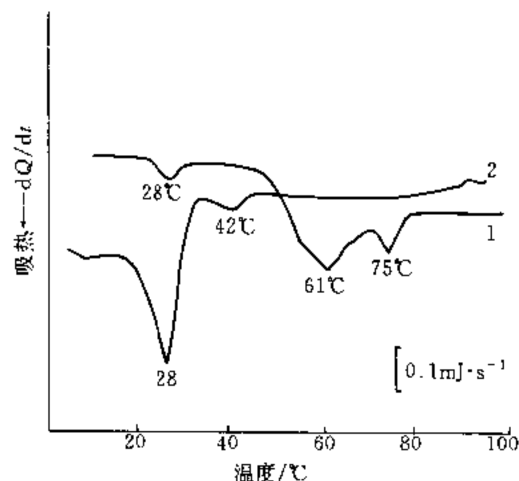


图 4-94　猪肉原来生肉（曲线 1）和 70℃热处理 20min 后（曲线 2）的 DSC 曲线

是脂肪的熔融，经热处理后在约 60℃和 75℃的吸热峰消失，认为是属于蛋白质的热变性。

凭借热处理前后 DSC 曲线的变化可区分开蛋白质的变性和脂肪的熔融，以此来鉴定蛋白质和脂肪的成分。

六、聚甲基丙烯酸甲酯的介电分析[88]

聚甲基丙烯酸酯类聚合物在室温附近的次级转变（如 α，β 转变）与聚合物的形态（结构）密切相关，通常此类转变的焓变较小，须采用同时具有高灵敏度和良好分辨率的介电分析（Dielectric analysis，DEA）来检测，这种方法具有较宽的实验频率范围，如 TA Instruments 的 2970 型 DEA 的频率范围是从 0.003Hz 到 100k Hz，并且适用于薄膜或粉末等各种形状的试样。

介电分析测量的是物质对所施加的交变电压的响应，即电容和电导率这两个基本的电学参量与温度、时间和频率的关系。而实际测量的是介电常数 e'（是分子偶极随所施电场定向程度的度量）和损耗因子 e''（代表偶极定向和离子迁移所需的能量）。

图 4-95 是聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）在不同频率下损耗因子与温度的关系，在 0 和 100℃间观察到的一系列损耗峰（β 转变）是由于甲酯基的侧链运动，β 转变温度随频率而提高，由其频率依赖性求得的 β 转变活化能为 74kJ·mol^{-1}（17.7kcal·mol^{-1}）。α（玻璃化）转变大约在 120℃。实验数据表明，低频（< 10Hz）、慢速升温（< 3℃·min^{-1}）有利用相近转变（如 α 和 β 松弛）的分离。

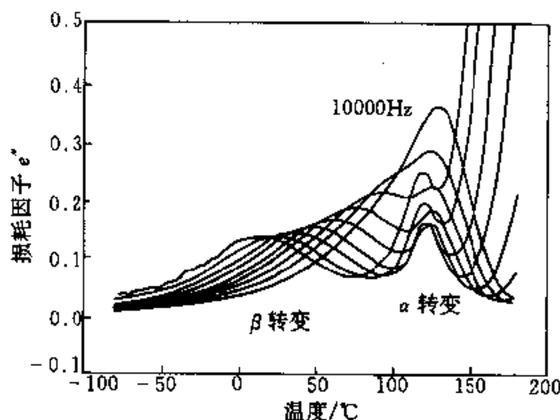


图 4-95　PMMA 不同频率下损耗因子 e' 与温度 T 的关系

仪器 TA Instruments DEA 2970，试样 PMMA 模塑粉，

升温速率 3℃·min^{-1}，温度范围（-80～180℃），频率 1，3，10，30，100，

300，1000，3000 和 10000Hz，氮气流速 500ml·min^{-1}

利用 DEA 可以考察甲基丙烯酸酯类聚合物的酯基取代基对转变温度的影响（见图4-96）。实验数据表明，α 转变温度随侧链酯基尺寸的增大而降低，而 β 转变温度变化不大。

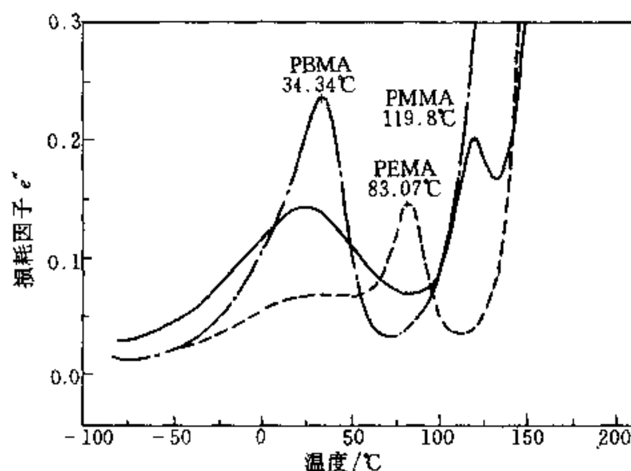


图 4-96 聚甲基丙烯酸酯类聚合物介电损耗 e'' 与温度的关系（频率 3Hz）
PMMA—聚甲基丙烯酸甲酯；PEMA—聚甲基丙烯酸乙酯；PBMA—聚甲基丙烯酸丁酯

DEA 也可用于研究树脂的固化反应和热历史对聚合物性质的影响等。

参 考 文 献

1 日本工业标准 JIS K 7121－1987
2 ASTM D 3418—82
3 TA Instruments. Modulated DSC 技术资料
4 珀金-埃尔默中国公司．热分析在高分子表征及药物分析方面的应用．1990：8
5 Fox T G. Bull Am Phys Soc，1956；1：123
6 Gordon M，Taylor J S. J Appl Chem，1952；2：493
7 Couchman P R. Macromolecules，1978；11：1156
8 Kwei T K. J Polym Sci，Polym Lett Ed，1984；22：307
9 Lu X Y，Weiss R A. Macromolecules，1991；24：4381
10 珀金·埃尔默中国公司．热分析在高分子表征及药物分析方面的应用．1990：7
11 黄玉惠，刘彦，丛广民．高分子学报，待发表
12 Yoshida H，Kobayashi Y. J Macromol Sci，1982：B21：565
13 Kasuga K，Hatakeyama H. Mol Cryst Liq Cryst，1989：168：27
14 倪少儒，刘景江，刘文忠．应用化学，1989；6（2）：15
15 刘景江，刘文忠，周华荣．应用化学，1987；4（2）：56
16 Hoffman J D，Weeks J J. J Res Bur Stand U S，1962；66：13
17 Morra B S，Stein R S. J Polym Sci，Polym Phys Ed．1982；20：2243
18 Alfonso G C，Chiappa V，Liu J J et al. Meeting of the Italian Association of Macromolecular Science and Technology，Ferrara，Italy，Oct，1991
19 上出键二．高分子化学，1968；25：532
20 Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca，N Y：Cornell University Press，1953
21 Alfonso G C，Chiappa V，Liu J J et al. Eur Polym J，1991；27：795
22 Mandekern L. Chem Rev，1956；56：903
23 Monasse B，Haudin J M. Colloid Polym Sci，1985；263：822

24 Harberkom H, Illers K. Polym Sci, 1979; 257: 820
25 冯金华，莫志深，陈东霖. Chin J Polym Sci, 1990; 8: 61
26 Hoffman J D. Polymer, 1983; 24: 3
27 Day M, Deslandes Y, Roovers J et al. Polymeer, 1991; 32 (7): 1258
28 Baker K F. Du Pont Thermal Analysis Technical Literature, Application Brief, Number TA-63
29 精工应用简报，1981，TA No. 9
30 上出健二，齐藤政利. 見：日本熱測定學會編. 新热分析の基礎と応用. 東京：(株) リアライズ社，1989：70
31 Mpizzoli M, Scandola M, CeccorulliG. Macromolecules, 1994; 27: 4755
32 ASTM D 3417—83
33 日本工业标准 JIS K7122—1987
34 TA Instruments. Thermal Analysis Technical Literature, Number TA-123; Blaine R L. Du Pont Thermal Analysis Technical Literature, Application Brief, Number TA-12
35 精工応用简报，1980，TA No. 7
36 川崎賢司. 精工応用简报，1986，TA No. 26
37 岛津. 热分析在高分子中的应用，1991：4
38 Baker KF. Du Pont Thermal Analysis Technical Literature, Application Brief, Number TA-53
39 Ross P D, Goldberg R N. Thermochim Acta, 1974; 10: 143
40 大城　敬子，市村　裕. 精工応用简报，1986，TA No. 34
41 徂徕道夫. 見：日本热测定学会编. 新熱分析の基礎と応用. 東京：(株) リアライズ社，1989：163
42 小出直之. 見：日本熱測定学会編. 新熱分析の基礎と応用. 東京：(株) リアライズ社，1989：165
43 Blaine R L. Du Pont Thermal Analysis Technical Literature, Application Biref Number TA-44
44 太田　充. 岛津评论，别刷，1986，43，(1)：63
45 川崎　賢司. 精工応用简报，1986，TA No. 29
46 Blaine R L. Du Pont Thermal Analysis Technical Literature, Application Brief, Number TA-36
47 珀金-埃尔默中国公司. 热分析在高分子表征及药物分析方面的应用，1990：5
48 Woo N K, Charles M B. J Appl Polym Sci, 1987; 34: 945
49 郭其鹏. Makromol Chem, Repid Commun, 1990; 11: 279
50 郭其鹏，徐和昌，王淑香，马德柱. Eur Polym J, 1990; 26: 67
51 Nishi T, Wang T T. Macromolecules, 1975; 8: 909
52 Olabisi O, Robeson L M, Shaw M T. Polymer-Polymer Miscibillity. New York: Academic Press, 1979
53 郭其鹏. Polym Commun, 1990; 31: 217
54 Mc Master L P. Macromolecules, 1973; 6: 760
55 Cong Guangmin, Huang Yuhui, Machnight W J. Karasz F E. Macromolecules, 1986; 19: 2765
56 张平，孙振华，庄宇钢等. 高分子学报，1993; (6)：719
57 市村　裕. 精工応用简报，1985，TA No. 21
58 市村　裕. 精工応用简报，1985，TA No. 20
59 市村　裕，梅原佐和子. 精工応用简报，1990，TA No. 51
60 市村　裕，西本、右子. 精工応用简报，1987，TA No. 47
61 Müller F H, Huff K. Kolleid 2, 1959; 166: 44
62 大久保信明. 精工応用简报，1990，SDM No. 7
63 Williams M L, Landel R F, Ferry J D. J Am Chem Soc, 1955; 77: 3701
64 Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley. 1970
65 大久保信用. 精工応用简报，1990，SDM No. 6
66 市村　裕，大久保信明. 精工応用简报，1990，TA No. 52
67 古賀邦正. 見：日本熱測定学会編. 新熱分析の基礎と応用. 東京：(株) リアライズ社，1989：203
68 精工応用简报，1983，TA No. 14
69 精工応用简报，1983，TA No. 16

70 LiK. Mater Sci Eng, 1996; R16: 161
71 Jiang Q. J Mater Sci Technol, 1995; 11 (3): 176
72 Li J C, Nan S H, Jiang Q. Acta Metall Sin (Eng Lett). 1996; 9 (3): 193
73 Jiang Q, Zhao M, Xu X Y. Phil Mag B, 1997; 76 (1): 1
74 Jiang Q, Sui Z X, Li J C, X. Y. Yu. J Mat Sci Technol, 1997; 13: 286
75 Jiang Q, Zhao M, Li J C. Acta Metall Sin (Eng Lett), 1995; 8 (1): 23
76 Wei X L, In: Liu Zhenhai, T Hatakeyama eds. Handbook of thermal analysis (in Chinese), Beijing: Chemical Industry Press, 1994: 96
77 Tomiska J, Jiang Q, Lück R. Z Metallkd, 1993; 84 (11): 755
78 Jiang Q, Xu X Y, Niu H J, Lu X X. J Mater Sci Technol, 1996; 12 (4): 299
79 Wang H, Lück R, Predel B. Z Metallkd, 1991; 82 (8): 662
80 蒋青，徐晓亚，李建忱，金属学报，1997；33 (6)：660
81 蒋青，徐晓亚，赵明，金属学报，1997；33 (7)：763
82 Jiang Q, Li J C, Tong. J. Mater Sci Eng, 1995; A196: 169
83 Jiang Q, Lück R, Predel B. Z Metallkd, 1990; 81 (2): 94
84 Congmin Lei. Yixiang Qian. Cryogenics, 1990; **30**, 527
85 精工応用简报，1981，TA No. 12
86 大久保信明．精工応用简报，1985，TA No. 18
87 精工応用简报，1979，TA No. 4
88 西本右子．精工応用简报，1986，TA No. 33
89 TA Instruments. Thermal Analysis Technical Literature (Theory & Application), Number TA 102, 106

第五章 热分析技术对各种反应的测定

第一节 热稳定性的测定

一、高分子材料的相对热稳定性

在实验室阶段，可以材料热氧化裂解失重的温度表示其化学热稳定性，这可用热天平（TG 法）测定，同时可用 TMA，DMA 或热膨胀等手段测定固体材料变软的温度（如玻璃化转变温度 T_g 或熔点 T_m），表示其物理热稳定性。这些数值均与材料的使用温度及其加工的温度范围具有一定的联系，可以很方便地用作选择材料合成条件和工艺配方的重要参数，可称之为相对热稳定性。

表 5-1 是几种有代表性的商品耐热聚合物在 N_2 气中以 5℃·min^{-1}测定的 TG 曲线失重 5% 和 10% 的温度，以及 700℃的余重[1]。表 5-2 是几种聚酰亚胺的化学结构及其玻璃化转变温度 T_g。

表 5-1 几种耐热聚合物初始失重温度和在 700℃的余量

名称	温度/℃		余重(700℃)/%	T_g/℃	名称	温度/℃		余重(700℃)/%	T_g/℃
	失重 5%	失重 10%				失重 5%	失重 10%		
Upilex S	577	591	66.1	359	PEEK	533	539	53.4	143
Kapton	553	566	59.8	428	PSF	482	490	33.6	190
Upilex R	550	562	65.4	303	PESF	481	493	39.1	235
Larc-TPI	530	547	64.8	256	POD	474	485	46.5	—
Novax	517	537	60.1	399	PPX	464	469	9.0	70
Ultem	490	500	53.3	216	U-polymer	451	462	28.8	190
PI-2080	484	521	63.1	342					

表 5-2 聚酰亚胺等几种耐热聚合物的化学结构与 T_g[1]

名称	分子结构	T_g/℃
Kapton	[—N(CO)₂C₆H₂(CO)₂N—C₆H₄—O—C₆H₄—]ₙ	428
Novax	[—N(CO)₂C₆H₂(CO)₂N—R—]ₙ　R₁: 3,3′-二甲基联苯基 (CH₃, CH₃) (30%)；R₂: —C₆H₄—O—C₆H₄— (70%)	399

续表

名　称	分　子　结　构	T_g /℃
Upilex R（DDE）		303
Upilex S（PPD）		359
Larc TPI		256
PI 2080	R_1: 20%; R_2: 80%	342
Ultem（PEI）		216
PSF		190
PESF		235
PEEK		143
PAI		230
PPX		70

续表

名 称	分 子 结 构	T_g /℃
POD	$\left[\!-C(-O-)C(=N-N=)-C_6H_4-\right]_n$（1,3,4-噁二唑环）	—
U-polymer（PAR）	$\left[-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-R-\right]_n$　R_1: $-\underset{O}{\overset{\parallel}{C}}-m\text{-}C_6H_4-\underset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$　R_2: $-\underset{O}{\overset{\parallel}{C}}-p\text{-}C_6H_4-\underset{O}{\overset{\parallel}{C}}-$	190

二、评定绝缘材料温度指数的 Toop 法

采用常规烘箱恒温老化的方法，在不同温度长时间观测绝缘材料性能的下降，确定其使用寿命，需时数月。而由等速升温 TG 曲线来确定，仅需数小时。Toop[2] 根据恒温和升温的热分析动力学，在到达等失重率时（如恒温、升温均失重 5%）将两者联系起来，建立了如下的关系式：

$$\ln t_f=\frac{E}{RT_f}+\ln\left[\frac{E}{\phi R}\cdot P\left(\frac{E}{RT_c}\right)\right]\ ❶ \tag{5-1}$$

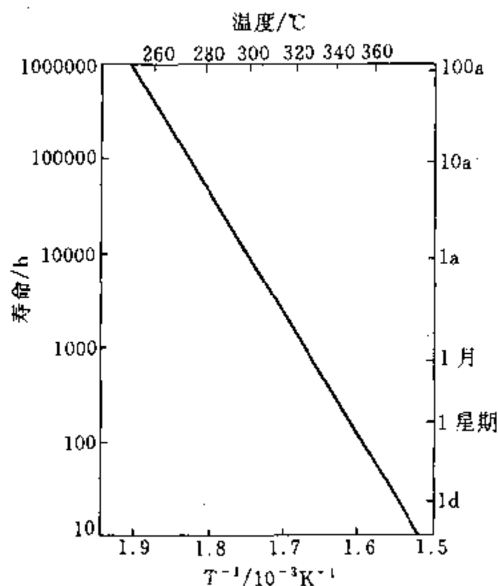


图 5-1 绝缘材料热寿命与温度的关系

式中 T_f ——烘箱恒温老化实验的温度，K；

t_f ——在温度 T_f 老化的寿终时间，h（如这时的失重分数假定是 5%）；

ϕ ——升温速度，℃·min^{-1}；

T_c ——在升温速率 ϕ 下，达与恒温实验相同失重率（如 5%）的 TG 曲线温度；

E ——活化能，J·mol^{-1}；

R ——气体常数，8.314J·mol^{-1}·K^{-1}。

$P\left(\frac{E}{RT_c}\right)$是热分析动力学中的 P 函数。

当 $20<\frac{E}{RT_c}<60$ 时，P 函数可以 Doyle 近似式[3]表示，则（5-1）式可改写成

❶ $\ln t_f$ 与 $\ln\left[\frac{E}{\phi R}\cdot P\left(\frac{E}{RT_c}\right)\right]$ 中的 t_f，E，ϕ，T_c 分别表示以 h，J·mol^{-1}，℃·min^{-1}，K 为单位时的物理量的数值；R 的值为 8.314。

$$T_f = \frac{E/R}{\ln t_f - \ln\frac{E}{\phi R} + 5.3305 + 1.052\frac{E}{RT_c}} \tag{5-2}$$

通常应慢速升温测定 TG 曲线，并不取 TG 曲线的深度失重求解活化能。可由本手册第 46 页的 Ozawa 法求出失重 5%的活化能。

如假定 $t_f = 20000$ h，T_f 即为材料的温度指数。使用的温度越低，则寿命越长，见于图 5-1。

三、评定电绝缘材料温度指数的热重割线法[4]

该法是以聚均苯四酰-4,4'-二苯醚亚胺(PI)为基准，由一条热重曲线(TG 曲线)，依下述关系式确定电绝缘材料温度指数的方法。

$$T_{20000} = \frac{A+B}{2K} \tag{5-3}$$

式中　T_{20000}——温度指数，即材料可长期（20000h）使用的最高温度℃；

A——通过 TG 曲线失重 50%、20%的割线与起始基线延长线的交点温度；

B——TG 曲线失重 50%时的温度；

K——仪器常数（以公认的 PI 的温度指数 240℃为准，核定各自仪器的 K 值，确定相互比较的共同基础）。

比如，对于 PI 薄膜（H 薄膜），由 10mg 试样、以 5℃·min^{-1}速率升高，在静态空气下测定的 TG 曲线，得到 $A = 567$℃、$B = 618$℃，代入（5-3）式

$$240℃ = \frac{567℃ + 618℃}{2K} \qquad K = 2.47$$

按相同实验条件，测得的聚对三苯二醚四酰-4,4'-二苯醚亚胺 TG 曲线的 $A = 546$℃、$B = 603$℃，和由上述求得的 K 值，一并代入（5-3）式，可得 $T_{20,000} = 232$℃。

该法虽不如常规法准确，但可用于快速评估材料的耐温等级，以及配方的筛选。

四、有机材料氧化诱导期的测定[6~8]

有机材料（如聚合物、润滑油等）的使用寿命往往与其氧化裂解，即热氧化稳定性有关。氧化稳定性可采用 DSC 测定。将少量试样置于敞开的 DSC 容器中，在惰性气氛下升温到某一温度，达到温度平衡后，转换为氧化性气氛（如纯氧），开始计时，测定氧化放热的外推起始时间，以此来度量材料的氧化稳定性，代替一些常规法。[5~7]

对于聚烯烃可考虑采用如下的实验条件：

试样量≈15mg，温度程序　恒温在 200℃，惰性气氛　氮气，反应气氛　氧气，气体流速　100cm^3·min^{-1}。

这样测定的聚乙烯的氧化诱导期如图 5-2。

也可采用动态升温法，在空气或氧气中将试样以 10℃·min^{-1}速率升温，以氧化的起始温度作为氧化稳定性的度量。

可根据材料的稳定程度来选择恒定的温度和氧化气氛的压力。对上述两种方法均可采用耐压样品池，用提高反应气分压的办法缩短分析时间，尤其对较为稳定的检测样，更具实际意义。TA Instruments 的压力 DSC 压力可达 7MPa（1000psig）很适于此种研究。铜具有催化作

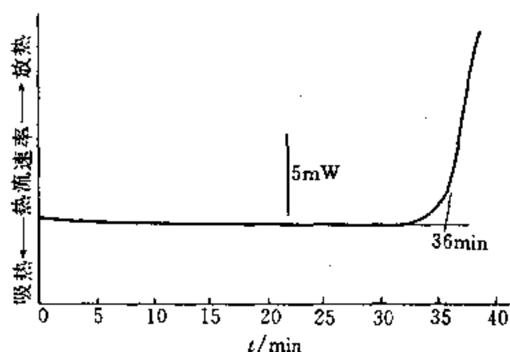


图 5-2 聚乙烯恒温氧化诱导期的测定
试样量 21mg；气氛 氧；恒温 200℃

用，可采用铜样品池加速反应，大大缩短诱导期。对于铜漆包线，应使用铜或氧化铜坩埚进行实验，而对于铝制漆包线则应用铝坩埚。由聚乙烯氧化诱导期对数-温度倒数的 Arrhenius 图求得的热氧化活化能，铝样品池时为 110.9kJ·mol^{-1}，铜池时为 37.2kJ·mol^{-1}。

聚乙烯和聚丙烯在 200℃的实测结果，同一实验室的重复测定，聚乙烯相差 5.9min，聚丙烯相差 6.9min；不同实验室测定值，聚乙烯、聚丙烯分别相差 8.2min，14.1min。本试验的恒温控制是极其重要的，如对油脂来说，温度相差 1℃，实验结果就要相差 10%。

氧是一种强氧化剂，谨防爆炸，设备应避油，注意保持表面清洁。

第二节 交联、聚合反应

一、环氧树脂的固化反应及其玻璃化转变

热固树脂固化反应热和玻璃化转变温度的测定，对了解这类树脂的特性是十分重要的。图 5-3 是用精工 SSC/560S 测定的环氧树脂固化反应的 DSC 曲线[8]。图中第一次升温的 DSC 曲线在 60℃附近表现出玻璃化转变的基线偏移，在（120～245）℃左右观察到固化反应的放热峰。将此试样急剧冷却后二次升温测定时，则玻璃化温度因固化而升高，已观察不到固化放热，说明经第一次升温，固化反应已趋完成。

对于如酚醛树脂之类有水生成的固化反应，可采用密封坩埚，当水气压力超过坩埚的耐

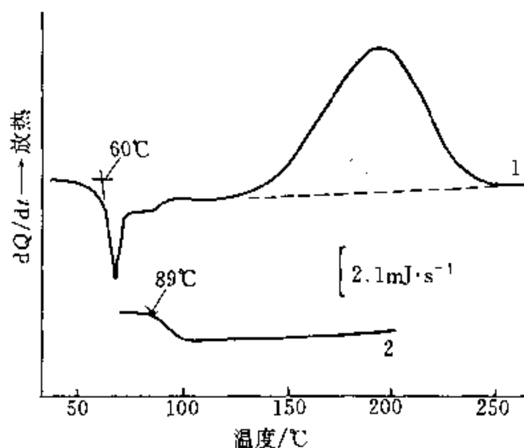


图 5-3 环氧树脂固化反应的 DSC 曲线
试样量 10 mg；升温速率 20℃·min^{-1}

压限度时，水气突然冲出，DSC 曲线转向吸热。

二、等温固化“三 T”图的内容、制作和含义

等温固化“三 T”图是指等温固化“时间-温度-转变”图（Time-Temperature-Transformation Isothermal Cure Diagram），最早是由 J. K. Gillham 提出来的[9]，后为他的同事 J. B. Enns[10]，L. C. Chan[11]，和彭新生[12]等进一步发展和完善，形成如图 5-4 所示的结构。

该图通常表示一个热固化体系的 3 个特征温度：$T_{g\infty}$（完全固化的玻璃化温度），${}_{gel}T_g$［凝胶化（Gelation）和玻璃化（Vitrification）同时发生的温度］，T_{g0}（反应物的玻璃化温度）以及区分体系所处的各种状态：液体（Liquid），溶胶/凝胶橡胶态（Sol/gel rubber），弹性体（Elastomer），凝胶化玻璃态（Gelled glass），未凝胶化（或溶胶）玻璃态（Ungelled glass），炭化（Char）。图中的完全固化（Full-cure）线[12]（即 $T_g = T_{g\infty}$）将凝胶化玻璃态分为上下两部分；当没有降解发生时，上部为凝胶（完全固化）玻璃态，下部为溶胶/凝胶（未完全固化）玻璃态。在液态区有一系列等粘线表示粘度的变化[10]。对于多组分体系（如橡胶改性环氧树脂）有时还可显示相分离线（图 5-4 中未画出）。实际上所看到的“三 T”图大都只显示上述的部分内容，即其中最基本的二条线：凝胶化线和 S 形玻璃化曲线。

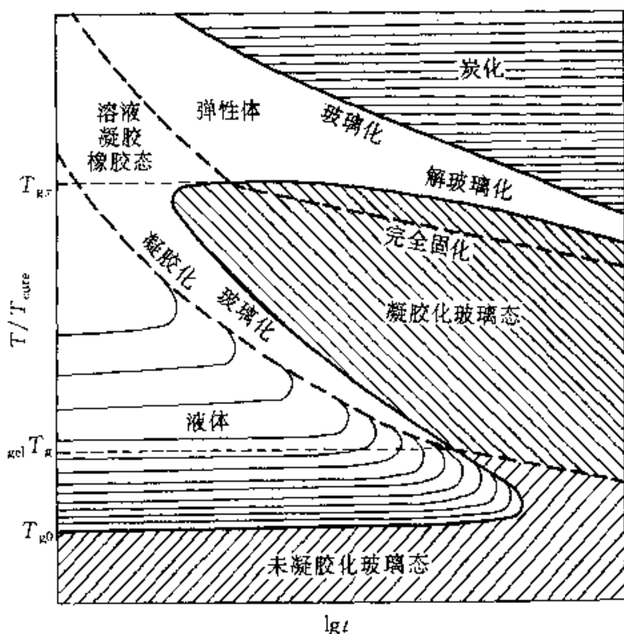


图 5-4　时间-温度-转变等温固化图

为了制作此图，首先用扭辫分析仪（TBA）或动态力学分析仪（DMA）测得试样品的 $T_{g\infty}$，T_{g0}，然后在高于 T_{g0}和低于 $T_{g\infty}$的范围选择若干个温度对试样进行等温固化测量。在 TBA 或 DMA 的时间谱上一般可出现 2 个峰，前一个峰所对应的为凝胶化时间，后一峰对应的为玻璃化时间，由此可定出各个固化温度下的凝胶化和玻璃化时间。令横坐标为固化时间对数（$\lg t$），纵坐标为固化温度（T_{cure}），即可画出“三 T”图中的凝胶化和玻璃化曲线，从两线交点向温度轴作一与时间轴的平行线，与温度轴的交点则为${}_{gel}T_g$。“三 T”图其他部分的制作，限于篇幅不拟详叙，可参阅有关文献分别得到等粘线[10]。发生炭化的玻璃化线[12]和完全固化线[13]。

“三 T”图提供了一个清晰的图象，以了解和对比热固性体系的固化过程和物理性能。因为它反映了固化过程中各种变化与固化时间和温度的关系。这些变化是相分离、凝胶化、玻璃化、完全固化和解玻璃化（Devitrification）等。凝胶化表明无限大分子网络的形成，导致宏观上的粘弹行为；玻璃化发生在当 T_g 升到等于 T_{cure}之时；因降解使 T_g 降低则称为“解玻璃化”。因化学反应引起的这些变化使体系状态随之发生转变，这就是图中所标明的几

个区域。工业上往往把固化树脂分为 A、B 和 C 阶段，在这里分别相当于溶胶玻璃、溶胶/凝胶玻璃和凝胶玻璃。

通过上述变化对性能的影响，可借“三 T”图来理解热固性材料的许多行为。例如凝胶化会阻碍宏观的流动和分散相生长，玻璃化使化学转化停滞，因热降解的解玻璃化标志着材料承受载荷的时间极限。这里值得一提的是，“三 T”图应用于橡胶体系比热固性体系受到更多的限制，因为前者仅仅在 T_g 以上的区域是可用的。

未凝胶化玻璃态是商业上用作模塑材料的基础，在凝胶化之前它可象固体（$T_{g0}>$室温）那样进行加工（如模压粉之类），也可象液体（$T_{g0}<$室温）那样浇注成型。凝胶化时的玻璃化温度（${}_{gel}T_g$）是反应性材料贮存的上限温度，即避免凝胶化的临界温度。

两相体系的形态依赖于固化温度，后者决定了热力学和动力学之间的竞争。为了获得最佳力学性能，首先在某一温度下固化两相体系以获得一特定的形态，然后在一较高温度下使反应进行完全。

高于${}_{gel}T_g$ 凝胶化和低于${}_{gel}T_g$ 玻璃化时，固化引起的收缩应力沿着在一刚性基体上的粘接而开始发展，树脂中的拉应力和基体上的压应力会影响复合材料的性能。

若固化反应被玻璃化所终止，那么在低于 $T_{g\infty}$的 T_{cure}下持续进行等温固化将导致 $T_g=T_{cure}$。但实际上由于在测 T_g过程中加热扫描可引起 T_g升高，所以 T_g高于 T_{cure}。此外，尽管在 $T_g=T_{cure}$时发生一定的玻璃化，此处的 T_g（如通常测定的那样）不对应玻璃态而更接近介于橡胶和玻璃态之间的中间状态，所以玻璃化后反应可继续，而使 $T_g>T_{cure}$。在玻璃态下反应进行到什么程度依赖于玻璃态对反应机理的影响。

在高于 $T_{g\infty}$的温度下很容易达到完全固化，而在低于 $T_{g\infty}$到“三 T”图中完全固化线这个温度区域要达到完全固化则更慢。

在高温下，非固化化学反应引起降解，使交联度降低或形成增塑物质，导致解玻璃化。降解也可导致玻璃化，例如炭化，使交联度升高或低分子量增塑物质挥发。在高 $T_{g\infty}$体系中，固化和热降解反应竟相进行。

在流动态中的有限粘度受凝胶化（$>{}_{gel}T_g$）和玻璃化（$<{}_{gel}T_g$）所控制。在凝胶化时，重均分子量和零切变速率粘度变为无穷大，在低于${}_{gel}T_g$的玻璃化附近的粘度可用 WLF 方程来描述。

达到一特征粘度的时间，常用来作为测定凝胶化时间的一个实用方法。高于${}_{gel}T_g$时，由达到一特征粘度的时间对温度的依赖关系得到的表观活化能接近导致特征粘度升高的凝胶化反应的真实活化能。

凝胶化和玻璃化时间可从反应动力学和凝胶化、玻璃化时的转化率及后者与 T_g之间的关系用计算机算出。当不存在热降解时，对一个环氧树脂体系实验得到的从 T_{g0}到 $T_{g\infty}$的 S 形玻璃化曲线与计算机结果相符。在比 T_{g0}略高的温度，玻璃化时间达到一最大值，这是由于粘度和反应速率常数对温度的相反依赖关系所致。在比 $T_{g\infty}$略低的温度，玻璃化时间出现最小值，这是由于反应速度常数和反应活性中心浓度的降低在接近 $T_{g\infty}$时对温度的相反依赖关系所致。这一最小值及其相应的温度在成模工艺中是有用的。

三、光聚合反应的热测定

光聚合感光树脂是一种有代表性的有机感光材料，采用以往的膨胀法、紫外光谱法、红外光谱法、重量法等难于对光聚合反应的进程进行定量的测定。可通过对单体聚合热的定量

观测，来测定其转化率。利用光化学反应热测定装置进行热测定的优点是：

① 可对含有由多组分化合物生成的感光性树脂的单体的光聚合进行分析；

② 如采用高灵敏度量热装置，可测定薄膜状试样；

③ 可直接进行聚合热的动力学分析。

比如，对于每 1mol 甲基丙烯酸十二酯含有（4～10）mmol 引发剂的苯偶姻甲醚体系，利用不挥发试样用容器，进行此种光化学反应热测定。有代表性的数据示如图 5-5[13]，图中虚线表示热焓随时间的变化，实线是经热响应滞后修正的焓变微商。令全部单位聚合产生的热量为 Q_0，单体变成聚合物的转化率 α

$$\alpha = \frac{\Delta Q}{Q_0} \tag{5-4}$$

式中 Q_0是光照聚合热与剩余单体强制热聚合时的聚合热之和。强制热聚合是指把试样升温到聚合物玻璃化温度以上，这时单体分子处于易于移动的状态，强制剩余的单体聚合。

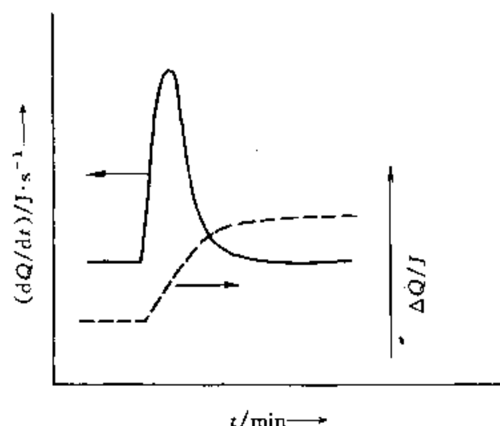


图 5-5 光聚合反应热

四、感光树脂单体后聚合反应的测定

采用精工 SSC 550 型配有光照机构的高灵敏度量热计，可测单体经光照的后聚合反应热[14]。

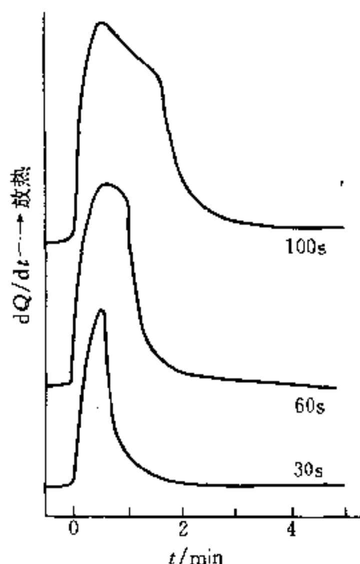


图 5-6 光照时间不同的甲基丙烯酸类试样后聚合的 DSC 曲线

具体实验条件：

试样　含甲基丙烯酸或丙烯酸类单体的感光树脂；

单体的质量分数　30%；

试样量　（0.20～1.10）mg［含单体（60～330）μg］；

测量温度　(24.50 ± 0.02)℃；

感度　噪音水平 ±0.84μJ·s⁻¹；

照射光源　500W 超高压水银灯，光波长（404 ± 15）nm。

试样制备：将配制的溶液用注射器滴到 ϕ10mm、厚 0.15mm 的铝坩埚上，真空干燥，形成数微米厚的试样膜。

图 5-6 是经光照 30、60、90 s 的甲基丙烯酸类试样的 DSC 曲线。光照呈现反应放热，停止光照后反应慢慢地停下来，观察到后聚合的放热曲线。

光照和后聚合时的聚合度，均可用下式计算：

$$聚合度 = \frac{\int q(t)\mathrm{d}t}{Q_0} \times 100\% \tag{5-5}$$

式中　Q_0——由 DSC 曲线求得的单体的总聚合热（通常，甲基丙烯酸类 $Q_0 = 55.2\ n\mathrm{kJ}\cdot$

mol^{-1}，丙烯酸类 $Q=75.3n\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$n$ 为官能团数）Q_0可由 DSC 直接测得；

$\int q(t)\mathrm{d}t$ ——在任一时间 t 时与聚合量成比例的反应热。

这种光化学聚合反应速度与照射光的波长、环境温度、气氛等因素有关。聚合物的性质（如玻璃化转变温度 T_g）也因光照射条件（如照射时间）而异。可综合上述诸多因素，确定最适宜的光化学反应条件。

第三节　固体催化剂评价

一、金属催化剂的评价

许多有机化合物的高效还原反应与贵金属催化剂（诸如铂、钯等）的活性有关。化学吸附和催化还原均系放热反应，释放的热直接与消耗的氢有关。使用加压 DSC（或称 PDSC），提高氢压，仅需 15 min，即可完成此种观测[15]。

样品池首先用 345kPa（50psin）的氦气清洗，放空。再加压到 345kPa（50psig），流速为 50ml·min^{-1}，维持通气 30 s。将 He 压升至 1034kPa（150psig），以 20 ml·min^{-1}的流速维持通过样品池。以 20℃·min^{-1}升温，达到 75℃时，从 He 迅速转换为 H_2，压力为 1379kPa（200psig）。图 5-7 开头的吸热尖峰表示 H_2 的压力波进入样品池。随后的放热是由于化学吸附反应。

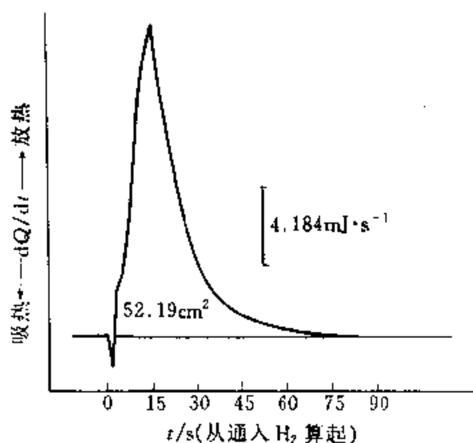


图 5-7　5%Pa/炭催化剂催化还原热的 PDSC 测定
（试样量 5.43mg，敞开的铝坩埚，以 20℃·min^{-1} 从 75℃升温到 200℃）

当放热反应完成，记录笔回到原来的基线，便可结束实验。在作下一个实验之前，须用 He 冲洗样品池，并降温至室温。

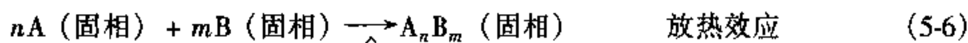
用求积仪或剪纸称重测理 DSC 放热反应峰面积，计算反应热。

上述 6 次实验的平均反应热是（82 ± 1.05）J·g^{-1}（相对误差为 1.25%）。

在 DSC 曲线放热峰起始边呈现的肩状是由于物理解吸附。尽管催化活性受载体的一些物理因素（如结构、表面积、孔的大小、孔体积等）的影响，但所观测的化学还原活性次序确与 PDSC 的结果有很好的一致性。比如，通常 Pd 比 Pt 更活泼，与氧化铝相比，炭是更活泼的载体。

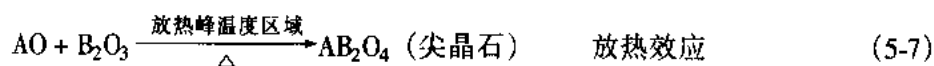
二、催化剂物相分析（DTA-EGD 法）

采用 DTA 法可判断催化剂在升温过程中发生由无定形向结晶相的转变，不稳定向稳定结构过渡的放热效应。在这些过程中也可能伴随着如下固-固相反应的放热效应。



$$nA（固相）+mB（固相）\xrightarrow[\triangle]{} A_nB_m（固相）\qquad 放热效应 \qquad (5\text{-}6)$$

如图 13-1、图 13-2、图 13-3 所示：用共沉淀法制备生成 $CuFe_2O_4\cdot CuCr_2O_4$ 尖晶石的放热峰温度区域分别为（530～600）℃和（425～470）℃；用柠檬酸络合法制备生成 Cu-Cr-O 尖晶石的放热峰温度区域为（440～475）℃。在上述温度区间均无逸出气体检出。其反应通式为



$$AO + B_2O_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{放热峰温度区域}} AB_2O_4\text{（尖晶石）} \quad \text{放热效应} \tag{5-7}$$

上述结果得到了X-射线衍射的结构鉴定。这些数据可为确定催化剂焙烧温度提供依据。

三、汽车尾气净化催化剂氧化活性的评选

1．CuO、Cr_2O_3 催化剂氧化活性评选（DSC法）

可用DSC法筛选汽车尾气净化催化剂CuO、CrO_3 的氧化活性[16,17]。反应原料气的体积分数（%）为 $C_3H_6/CO/O_2$/水蒸气 = 0.025/1.0/1.25/10，其余为 N_2，升温速率为 20℃·min^{-1}，催化剂用量为15 mg。DSC曲线上的放热峰高与CO的转化率成正比。尾气中CO转化率为50%时的反应温度越低，催化剂的氧化活性越高。

2．CuO催化剂氧化活性评选（DTA-GC联用技术）

1983年蔡根才[18]用DTA-GC在线联用技术，以 $CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$（放热效应）为模式反应，对不同活性的CuO催化剂进行了氧化活性的评选。为建立评选方法，用 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 热解法（在DTA炉中进行）制得 $CuO_{(A)}$ 和用A．R级 $CuO_{(B)}$ 作为评选氧化活性的两种催化剂。反应原料气的体积分数（%）为 $CO/O_2/N_2$ = 2.7/5.3/92，流速 35ml·min^{-1}，升温速率 20℃·min^{-1}，催化剂 2mg 左右。GC用串联色谱柱：401有机载体/5A分子筛，载气为Ar气。在上述条件下先测得DTA放热曲线，然后在程序升温过程中截取不同反应温度下的逸出气进行GC分析。测得的DTA-GC曲线分别见图13-4和图13-5。为进行对比，可作出在相同测试条件下不同催化剂的DTA放热曲线和CO转化率曲线（图5-8和图5-9）。$CuO_{(A_3)}$ 和 $CuO_{(A_4)}$ 分别为 $CuO_{(A)}$ 依次经过3次和4次氧化反应的催化剂。CO转化率曲线是依据GC谱图上反应前后各反应温度下的CO峰面积的变化值计算而作出的。

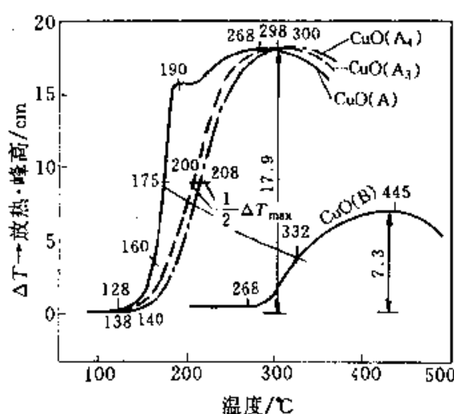


图5-8 $CuO_{(A)}$、$CuO_{(A_3)}$、$CuO_{(A_4)}$ 和 $CuO_{(B)}$ 的DTA放热曲线

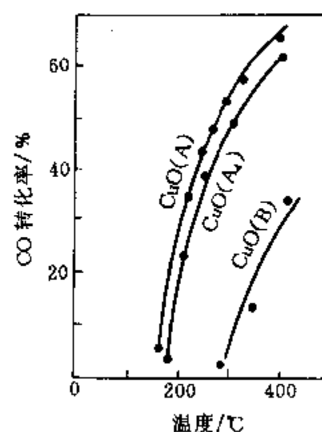


图5-9 $CuO_{(A)}$、$CuO_{(A_4)}$ 和 $CuO_{(B)}$ 的CO转化率曲线

DTA放热曲线起始氧化温度、峰温越低和GC谱图上各反应温度下的CO转化率（%）越高，则催化剂的活性越高。

上述各类CuO催化剂的氧化顺序为



$$CuO_{(A)} > CuO_{(A_3)} > CuO_{(A_4)} >> CuO_{(B)}$$

硝酸铜热分解产物的 CuO 是细微粒子凝聚体，表面积大的氧化活性高。

依照上述方法曾对钙钛矿型（ABO_3）稀土催化剂氧化活性进行评选，其活性顺序为



$$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3 > LaCoO_3 >> LaMnO_3$$

此试验得到了小型评价装置（固定床恒温反应器，催化剂用量（1～2）mL，一次测试需 10h 左右）的验证。类似地 3 种不同组元的甲烷化催化剂的相对活性和选择性顺序为



$$4.0Ni\text{-}2.3La_2O_3\text{-}0.5Pd/Al_2O_3\ (\text{Ⅲ}) > 4.0Ni\text{-}2.3La_2O_3/Al_2O_3\ (\text{Ⅱ}) > 4Ni/Al_2O_3\ (\text{Ⅰ})$$

此项结果同样得小型评价装置的验证[18]。

四、催化剂制备方法的选择

催化剂的催化性能不仅取决于它的化学组成和结构，并与其制备方法、焙烧条件等有关。

（一）制氢催化剂制备方法和焙烧条件的评定（TG 法）[19]

制氢催化剂活性组分 NiO 与载体 Al_2O_3 生成 $NiAl_2O_4$ 尖晶石（AB_2O_3）结构，有利于催化剂活性的稳定性。可从 TG 还原曲线确定催化剂中 $NiAl_2O_4$ 含量（见图 5-10）。图 5-10 中浸渍法制备的 1# 催化剂的还原曲线上只有与 NiO 还原（400℃左右）相对应的失重；干混法催化剂（2# 和 3#）的还原曲线上有 2 个失重阶梯，相对应于生成 NiO 和 $NiAl_2O_4$（800℃左右）。2#、3# 催化剂的活性组分大部分与载体生成了铝酸镍，具有较高的催化活性。

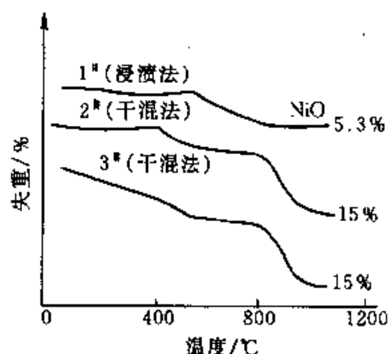


图 5-10 不同制备方法所得的催化剂的TG 还原曲线[20]

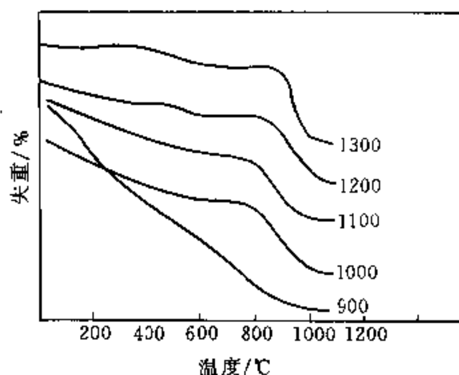


图 5-11 不同温度下焙烧的 2# 催化剂的 TG 还原曲线

2# 催化剂在不同焙烧温度下的 TG 还原曲线（图 5-11）表明：在 900℃焙烧只生成少量的铝酸镍，在 1000℃已有 90%以上的 NiO 变成 $NiAl_2O_4$。而且铝酸镍的起始还原温度和生成量皆随焙烧温度的升高而增高。焙烧温度以 1000℃为宜。

（二）制丙烯醛催化剂焙烧条件的快速评选（DTA-GC 联用技术）

丙烯催化氧化制丙烯醛的反应相当复杂，如焙烧条件处理不当，除生成丙烯醛外，还可生成乙醛、丙酮、丙酸等副产物，甚至有深度氧化产物 CO、CO_2、和 H_2O 等。上述各项反应 ΔH 值相差甚大，不能如同简单的催化氧化反应，依据 DTA 放热峰来度量催化剂的相对活性。

以丙烯氧化制丙烯醛的多组分催化剂 CO-Fe-Bi-Mo-A-B-C-O 的焙烧条件的 DTA-GC 在线联用测量为例[20]：升温至400℃恒温，用反应原料气的体积分数（%）为丙烯/O_2/N_2 = 2/4/94 切换空气；催化剂用量 20mg；色谱柱为 Porapak-QS，H_2 为载气。经标定，（O_2、N_2）、丙烯、丙酮和丙烯醛的保时分别为：0.65，1.5，3.7，4min。色谱微处理机计算峰面积，以丙烯醛峰面积与（O_2、N_2）峰面积之比量度催化剂选择性。

在不同焙烧温度和时间下对 W 催化剂测得的 DTA 峰值和 GC 丙烯醛峰面积比的关系和在实验室评价装置上测得的转化率和选择性数据，见表 5-3 中的（a）和（b）。

表 5-3 中（a）数据表明：DTA 峰值并不与选择性有线性关系，只有当焙烧温度在 $T+50$（℃）时，虽 DTA 峰值有较明显的下降，但 GC 丙烯醛峰面积比有明显的增大。焙烧时间对 DTA 峰值和 GC 丙烯醛峰面积比的影响关系，类似于焙烧温度，也是在 $t+1$h 时，DTA 峰值适中，而选择性最佳。

比较表 5-1 中（a）和（b）数据表明：从对 W 催化剂在不同焙烧温度和时间下测得的选择性变化规律来看，DTA-GC 联用法和小型评价装置测得的实验结果完全吻合。

表 5-3　焙烧温度、时间对 W 催化剂 DTA 峰值、选择性、转化率的影响

催化剂		(a) DTA/T/GC 在线联同技术		(b) 实验室评价装置			
				320℃		360℃	
		DTA 峰值 h/cm	GC 丙烯醛峰面积比 $\times 10^{-3}$	转化率/%	选择性/%	转化率/%	选择性/%
焙烧温度①（℃）	T	7.5	0.82	58.2	45.1	77.5	58.7
	$T+50$	5.2	1.55	86.3	73.2	96.1	74.2
	$T+100$	2.5	0.49	36.4	31.5	46.9	36.9
焙烧时间②（h）	t	6.1	0.97	84.4	69.0	92.1	72.4
	$t+1$	5.2	1.55	86.3	73.2	96.1	74.2
	$t+2$	5.3	1.18	81.1	70.6	91.0	74.2

① 焙烧温度为 $T+50$（℃）。

② 焙烧时间为 $t+1$（h）。

五、固体催化剂表面酸性的测定

在石油工业中，烃类的许多重要催化反应，如裂解、烃化、异构化、聚合等，都与催化剂表面的酸性有密切关系。

（一）氨吸附 DTA 法

吸附是放热过程。假设过程是绝热的，试样和参比池的吸附温升分别为 ΔT_s 和 ΔT_r，则：

$$\Delta T_s = \frac{M_{sc} \cdot \Delta H_c}{m_s \cdot C_s} + \frac{M_{sp} \cdot \Delta H_p}{m_s \cdot C_s} \tag{5-8}$$

$$\Delta T_r = \frac{M_{rp} \cdot \Delta H_p}{m_r \cdot C_r} \tag{5-9}$$

$$\Delta T = \Delta T_s - \Delta T_r = \frac{M_{sc} \cdot \Delta H_c}{m_s \cdot C_s} + \left(\frac{M_{sp} \cdot \Delta H_p}{m_s \cdot C_s} - \frac{M_{rp} \cdot \Delta H_p}{m_r \cdot C_r} \right) \tag{5-10}$$

式中　$M_{sc}\cdot M_{sp}$——试样化学吸附和物理吸附气体量；

M_{rp}——参比物物理吸附气体量（参比物无化学吸附）；

m_s，m_r——试样和参比物的质量；

ΔH_p，ΔH_c——单位质量吸附气体的物理吸附热和化学吸附热；

C_s，C_r——试样和参比物的热容量。

提高吸附温度，则物理吸附量大大降低，再加上参比物物理吸附的抵消，又因物理吸附热远比化学吸附热小，式（5-10）可近似为

$$\Delta T = \frac{M_{sc}\cdot\Delta H_c}{m_s\cdot C_s} \tag{5-11}$$

可见总温差 ΔT 与单位质量试样的化学吸附热成正比，因此可将总温差 Δ 所产生的电动势作为试样酸度的量度。

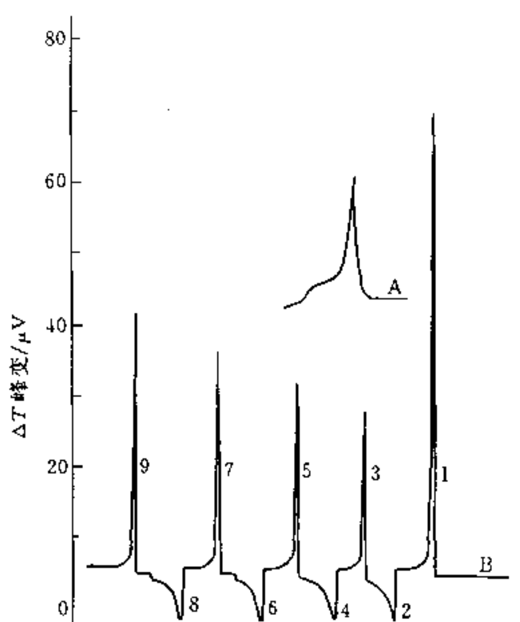


图 5-12　兰偏 Y 脱附-吸附氨的 DTA 曲线

试样：兰偏 Y-80T，90～180μV；净化条件：550℃/0.5h

气流速度：25ml·min⁻¹吸附、脱附温度：350℃

（二）总酸度的测定

采用填充式的差热池体结构。装样后在指定温度下先用氮气净化。根据不同试样选用不同的净化温度（强酸性裂化催化剂的净化温度为 550℃（A），其他石油加工催化剂或载体的净化温度为 500℃（B））。然后转动六通阀通入氨气。DTA 曲线呈现尖锐的化学吸附峰。该峰高（μV）与试样的总酸度有关。图 5-12 为兰偏 Y 的 NH_3-DTA 曲线。图中峰 1 高（1.623μV）即表示试样的总酸度。

（三）相对酸强度分布的测定

如果要对样品酸强度分布作相对比较，在上述测得总酸度的差热峰后，接着进行不同脱附时间的脱附-吸附过程的反复操作。图 5-12 中的 2、4、6 和 8 分别为脱附 2、5、10 和 30 min 时的脱附峰；而峰 3（590μV）、峰 5（690μV）、峰 7（783μV）和峰 9（935μV）分别为各相应脱附时间脱附后的吸附峰。它们分别代表了各脱附条件下“弱酸”酸度，而与峰 1 的差值 1033 μV、933 μV、840 μV 和 688 μV 则为各脱附条件下“强酸”酸度。

六、催化剂中毒效应及其再生性考察

催化剂中毒是由于微量毒物在催化剂活性表面上的化学吸附或化学反应，破坏了其表面活性所致。

当一定浓度的 SO_2 气体，通过气相色谱仪上的汽化器被脉冲进入反应原料气（$CO/H_2/N_2$）中后，即刻在恒温反应下的 DTA 放热曲线上出现一个由化学吸附引起的小放热峰。显然，突起的小放热峰系脉冲进入反应原料气中的 SO_2 为催化剂表层活性中心的化学吸附所贡

献。图 13-13 和图 13-14 分别为测得的甲烷化催化剂（Ⅲ）和（Ⅰ）的多次 SO_2 脉冲中毒全过程的 DTA-GC 曲线。在 DTA 放热曲线上显示的化学吸附峰的大小，主要取决于催化剂表层活性中心结构和活性数，并随着脉冲的量和次数而不断地变小，与此同时使 DTA 放热曲线的峰高也同步地下降而使 $\Delta T \geqslant 0$。在催化剂中毒的过程中，从多次地截取反应逸出气进行 GC 追踪分析的谱图上，测得的 CH_4 峰高不断下降，而 CO 峰高则不断上升，最终导致甲烷化催化剂严重中毒而丧失活性。

对比图 13-13 和 13-14 的甲烷化催化剂（Ⅲ）和（Ⅰ）的 DTA-GC 曲线，可以确定：含贵金属 Pd 的 Ni 催化剂（Ⅲ）经 SO_2 脉冲 13 次，总滴定量 34ml（SO_2 体积分数为 0.96%），在 60 min 内使其活性基本丧失；而不含 Pd 的 Ni 催化剂（Ⅰ）仅经 SO_2 脉冲中毒 8 次，总滴定量 16ml（SO_2 体积分数为 0.86%），在 30 min 内活性就基本丧失。催化剂（Ⅲ）的抗硫能力比催化剂（Ⅰ）高一倍以上。

用类似的方法，可以研究 H_2S 脉冲中毒以及催化剂再生等。

七、催化剂的积炭与烧炭

催化剂失活常因有机物在催化剂表面形成树脂状物质或焦炭状薄膜覆盖了催化剂活性中心所致。可在空气或氧气中烧炭再生，但须严格控制温度，防止烧结。

图 5-13 为 3 种沸石催化剂的积炭过程[19]。积炭初速度按以下顺序递减，

毛沸石 > 类毛沸石 > Y 沸石 > 丝光沸石 > F 沸石 > HZSM-5，HZSM-11
（小孔）　（小孔）　（大孔）　（大孔）　　　（中孔）　（中孔）

总积炭量为

HZSM-5，HZSM-11 < F 沸石，丝光沸石 < 类毛沸石 < < 毛沸石，Y 沸石
（中孔）　（中孔）　　　（大孔）　（小孔）　（小孔）　（大孔）

中孔沸石的形择作用限制了大分子烃类，尤其是稠环烃在孔道内的生成。上述积炭沸石的烧炭速度与积炭顺序相同。即积炭速度最大者烧炭速度也最快。中孔沸石烧炭速度小，与其积炭石墨化程度有关。

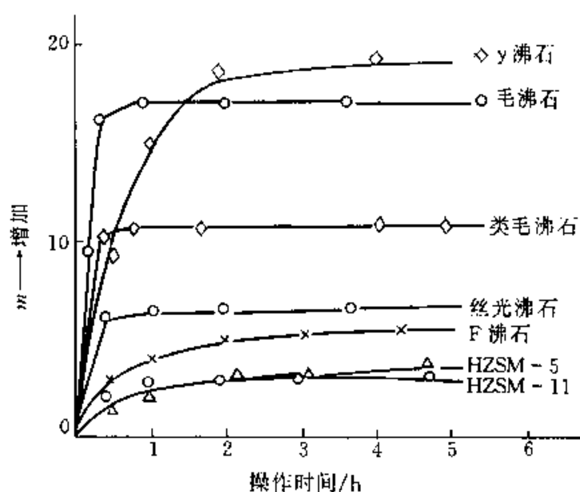


图 5-13　甲醇在 375℃恒温积炭与反应时间的关系

DTA 也可与气相色谱联用，测定烧炭过程中逸出气的组成。图 13-16 为 ZSM-5A 分子筛积炭催化剂在烧炭过程中的 DTA-GC 曲线。图 13-18 中 310℃处的放热峰为含氢较高的少量油质氧化放热；520℃的大放热峰为含氢少的大量焦炭质着火燃烧；580℃的偏平峰为含氢更少的石墨化炭青质着火燃烧。CO_2 峰高的变化完全与 DTA 放热曲线的峰形特征变化相吻合。

此外，DTA-GC 烧炭曲线上还可提供有关反应机理方面的信息：出现在 DTA 放热峰后缘上的叠加出来的扁平峰，可能与 ZSM-5A 分子筛催化剂在芳构化反应过程中存在着不同的两

步化学反应的积炭过程有关。

第四节 木材热分析

木材是地球上有机化合物的主要来源，对人类生活具有重要作用。热分析广泛用于研究木材及其成分的化学反应[21,22]。

一、纤维素热分解的TG-DTA-FTIR联用测量

纤维素是木材中最重要的一种聚合物成分。图5-14表示采用TG-DTA-FTIR联用技术对一种天然纤维素粉热分解的测定结果。为避免吸附水的影响，试样在105℃干燥2h。试样量10.25mg，升温速率20℃·min^{-1}，N_2气流速200ml·min^{-1}。进行TG-FTIR的同时测量，连接TG仪与IR光谱仪接口单元的温度控制是十分重要的，连接管应保持在某一合适的温度，以避免气体在管壁上的凝集，该实验温度是控制在(270±0.5)℃。FTIR数据是以每2s的间隔测得的，IR波数的分辨率是8cm^{-1}。

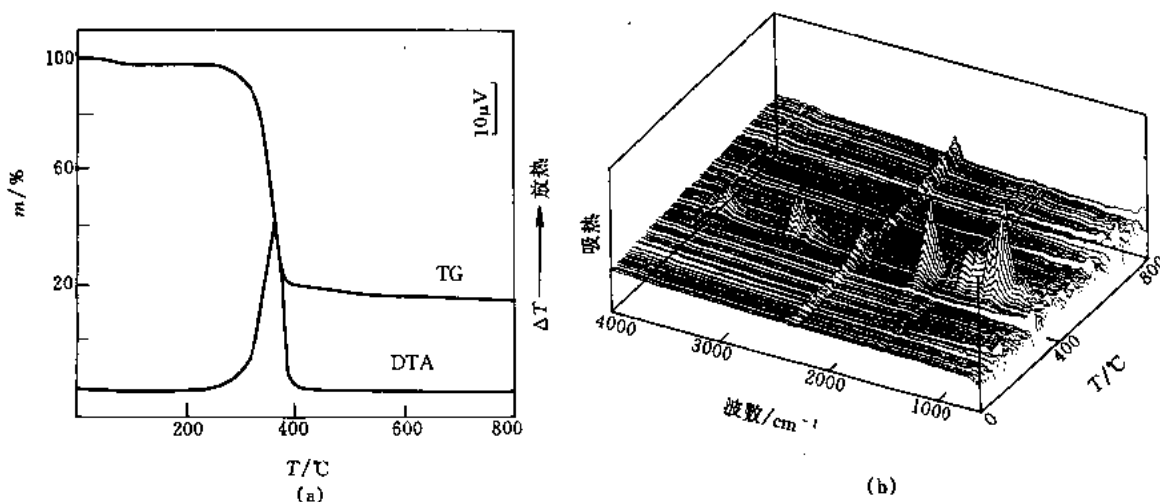


图5-14 纤维素粉的TG-DTA曲线(a)和温度、波数与IR吸收的三维图(b)

如图5-14(a)所示，纤维素的热分解是在330℃开始，在500℃的剩余质量是15%。图5-14(b)表示纤维素在各自温度下逸出气的一组FTIR光谱，对这些试样观测到的有代表性的吸收峰及波数(归属)如下：1126cm^{-1}(nC—O—)，1260cm^{-1}[—C(═O)—O—C—]，1517cm^{-1}和1617cm^{-1}(nC═C)，1718cm^{-1}(nC═O)，2345cm^{-1}(nCO_2)，2980cm^{-1}(nC—H)和3700cm^{-1}(nH_2O)。

如图5-14(b)所示，CO_2的逸出首先是在纤维素热裂解的起始阶段观察到的，温度范围大约是从200℃到350℃；其他类的气体是在更高的温度(大约在温区从350℃到600℃)逸出的。因此我们认为CO_2是分两步逸出的；而在相应于波数1260cm^{-1}[-C(═O)—O—C—]，1517cm^{-1}和1617cm^{-1}(nC═C)，1718cm^{-1}(nC═O)，2345cm^{-1}(nCO_2)，2980cm^{-1}(nC—H)和3700cm^{-1}(nH_2O)处所观察到的另一些逸出气，是在大约400℃几乎以单一的过程进行的。

纤维素模型化合物(诸如葡萄糖、蔗糖等)的TG-DTA-FTIR曲线可查阅文献[23]。

对于木质素以及木材本身均可进行类似的测定。

二、纤维素酸水解的测定法

用 DSC 可研究纤维素酸催化水解反应[24,25]。

为消除升温过程中水的蒸发对 DSC 曲线的影响，必须使用耐酸耐压的不锈钢皿或镀金的样品皿。实验可按如下方法进行。

① 配制一定浓度的酸溶液。图例为 30%的硫酸溶液。

② 在耐酸耐压样品皿中放入约 2mg 纤维素试样和所需比例的酸溶液。图 5-15 中试样与酸溶液的质量比为 1:(4～5)。

③ 用密封器仔细地将耐压样品皿密闭后放入 DSC 装置内，适当调节 DSC 的灵敏度，以使峰形最佳，如 5 $mJ \cdot s^{-1}$。以预定的升温速度加热，图 5-15 为 $1.25K \cdot min^{-1}$，并记录 DSC 曲线。

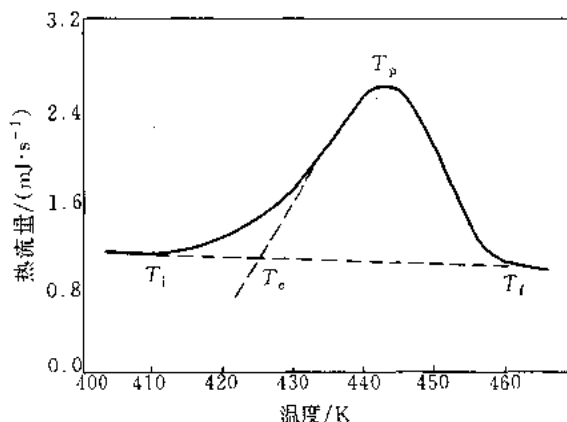


图 5-15 纤维素酸水解的 DSC 曲线

T_i—反应起始温度，408.2K；T_e—外推起始温度，426.6K；T_p—反应峰顶温度，443.3K；T_f—反应终止温度，463.7K；ΔH—反应热焓，$-842.7Jg^{-1}$

④ 观察显示的 DSC 曲线的形状，纤维素酸水解的典型 DSC 曲线为一放热峰，见图 5-15，若曲线突然偏向吸热侧，则表明样品皿未密闭好，结果将因样品皿耐压程度不足导致物料泄漏，实验失败。

⑤ 数据分析。

三、松香氧化稳定性的测定

松香是一种复杂的混合物，其主要成分是松香酸的同分异构体，它长期暴露在空气中，易氧化变色，从而降低其使用价值。用高压 DSC（HPDSC）可测定松香和松香产品的氧化稳定性，实验方法如下：

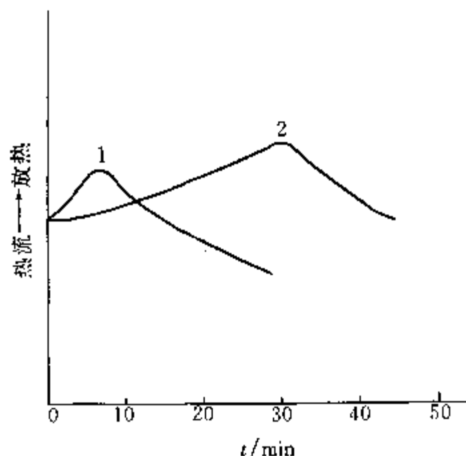


图 5-16 松香的 HPDSC 曲线

氧气压力 3.45MPa；恒温温度 100℃

1—粉状浅色木松香；2—脂松香

① 称取（5～7）mg 松香试样（应注意一定要从一块松香的内部取样，因暴露在空气中的表面往往已被氧化）；

② 将试样装入 HPDSC 装置后，向装置充氧气，至氧气压力达到预定值（图 5-16 的氧压为 3.45MPa）；

③ 以较慢的升温速率加热至所选择的温度，图 5-16 为 100℃，在此温度下恒温一定时间，使试样氧化，记录氧化过程的 DSC 曲线；

④ 测定氧化放热所需时间。

由此对粉状浅色木松香和脂松香在 100℃ 测得的放热时间分别是 6min 和 30min[26]。

四、阻燃木材燃烧特性的测定

测定阻燃木材的燃烧特性，最好使用 TG-DSC 联用热分析仪，在不同气氛条件下进行，实验方法如下：

① 制备试样。木材的化学组成极为复杂，主要成分有纤维素，半纤维素，木素和各种提取物等，各组分的含量又随树种和部位各不相同。对于添加阻燃剂制成的阻燃木材，需特别注意试样的均一性。应选取有代表性的不同部位的一定量的试样，用粉碎机粉碎至 100 目以下，混合均匀后使用。

② 称取约 2 mg 试样，放入 TG-DSC 联用装置中，选取合适的试验条件，图 5-17 为升温速率 10℃·min^{-1}，TG 量程 10mg，DSC 量程 40 mJ·s^{-1}，在静态空气中记录 TG 和 DSC 曲线。同一组实验需在同一条件下进行，以便比较。见图 5-17。

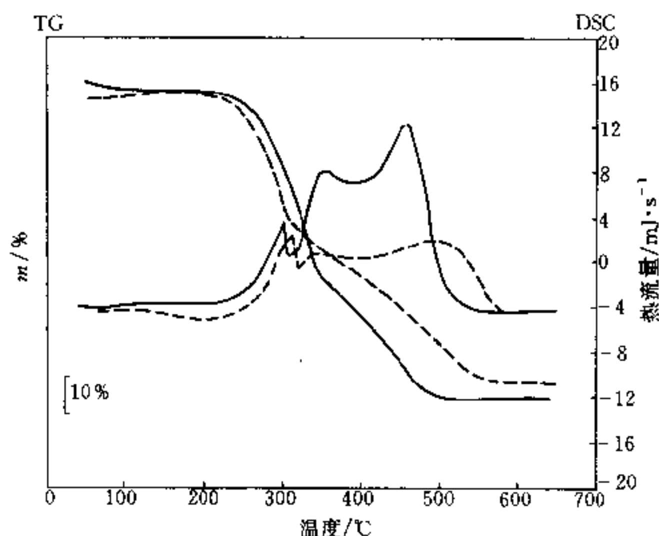


图 5-17 阻燃木材在空气中的 TG-DSC 曲线
——纤维板；------含有阻燃剂的纤维板

③ 改变气氛条件，如在空气中、氧气流下进行。

④ 数据分析。利用 TG 曲线，确定和比较不同温度下的失重分数，加阻燃剂后失重一开始变快，但后来明显减慢。第二阶段失重少的木材阻燃性能好。同时观察相应的 DSC 曲线，放热焓小，分解终止温度高的木材，阻燃性能好，如含有和不含阻燃剂纤维板的放热焓 ΔH 和分解终止温度 T_f 分别是 5.49kJ·g^{-1}，587.5℃和 7.66kJ·g^{-1}，556.0℃。

第五节 含能材料、煤的热分析

一、含能材料瞬变反应的跟踪

将含能材料加热到某一温度，在极短的时间内质量骤变，释放大量的热，采用热分析可细腻地描绘发生在几秒钟内的这类瞬变反应。

实验方法：含能材料（炸药）5mg 装在热天平的铂吊篮里，升温速率 2℃·min^{-1}，空气

流速 50 ml·min^{-1}。当升温到 192℃时，发生爆炸性的瞬变反应，其 TG 曲线如图 5-18 所示。对发生在 AB 间的瞬变反应可进行数据处理和图形变换（见图 5-19）。当试验进行到(50.77～50.90）min 时，试样质量由 76.74%骤减到 13.74%（曲线 1）。质量变化速率是 13.293（%）·s^{-1}⟶21.155（%）·s^{-1}⟶0.223（%）·s^{-1}（曲线 2）。由于含能材料（炸药）瞬变反应的放热，使置于试样吊篮附近的热隅温度由 193.5℃猛升到 210℃（曲线 3）。

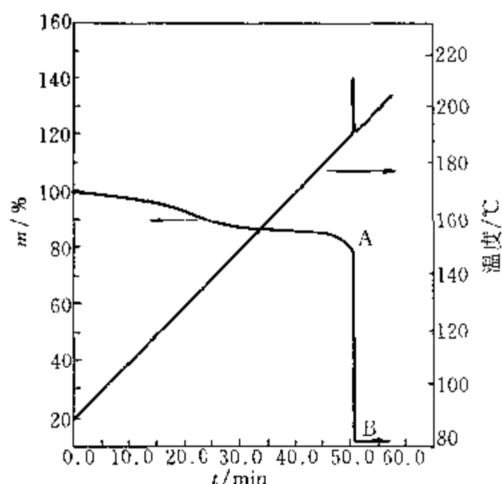


图 5-18　含能材料（炸药）的 TG 曲线

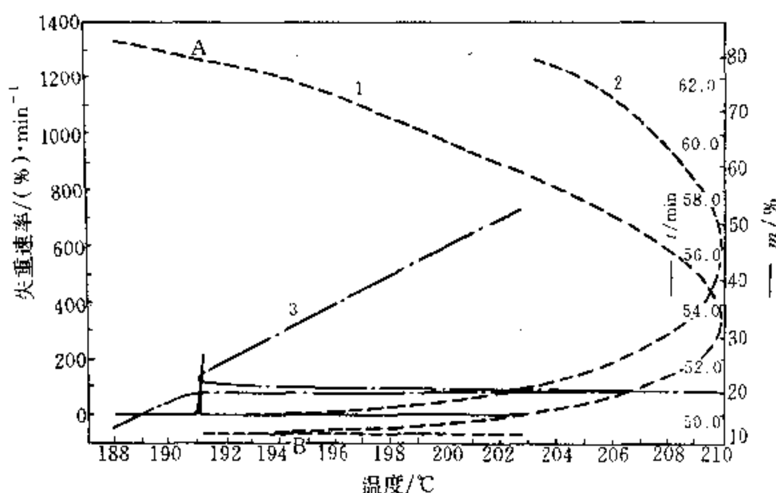


图 5-19　AB 间瞬间反应的 TG 曲线

二、自身反应性物质的 DSC 测定

在化学物质中，似乎勿需借助空气中的氧而发生燃烧、爆炸的物质称作自身反应性物质。这类物质危及人身安全，对其危险性的评价至关重要。使用 DSC 进行这类物质的评价，即安全又简便，引起人们的密切关注。

自身反应性物质反应时几乎都产生大量气体，如不采用耐高压容器则不可能正确地测量发热量。可使用铝、银和不锈钢制的 3 种密封试样容器，铝制的密封耐压 294.2×10^4Pa（30 kg·cm^{-2}），银、不锈钢制的为 490.3×10^4Pa（50 kg·cm^{-2}）。这里列举的数据是采用特制的不

锈钢耐压试样容器。

使用的试样是过氧化苯甲酰（BPO）、2,4-二硝基甲苯(2,4-DNT)、季戊四醇四硝酸酯(PETN)、它们的DSC曲线如图5-20[27]。

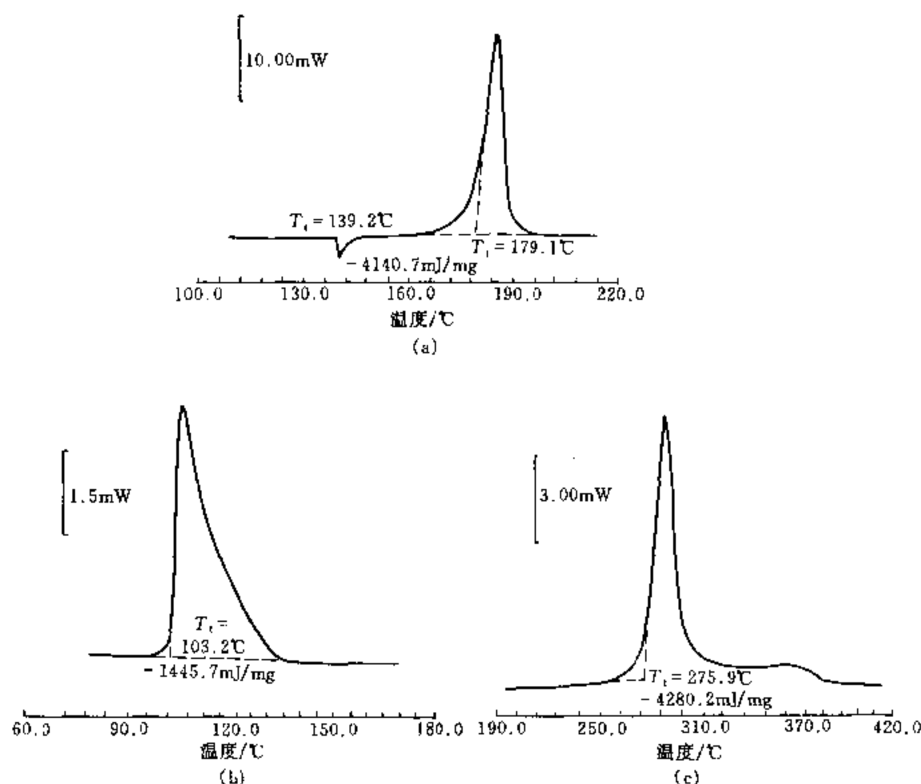


图 5-20 PETN（a）、BPO（b）和2,4-DNT（c）的DSC曲线

升温速率 2℃·min⁻¹；气氛 空气；试样容器 不锈钢密封容器（15 μL）

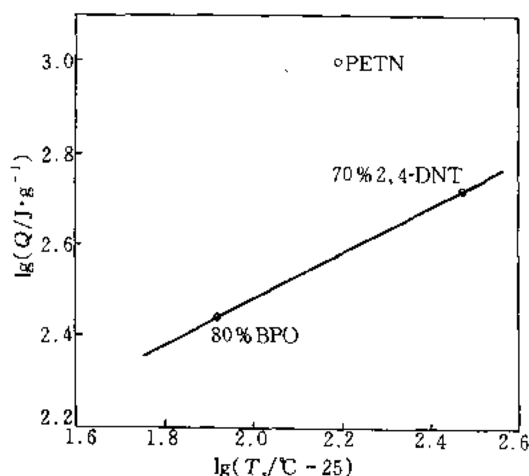


图 5-21 评价物质危险性的PE函数线

有人曾建议如下的评价方法：经稀释成70%2,4-DNT，80%BPO各自的发热量Q_J的对数和放热起始温度（T_g℃）减去25℃的差数作图，把通过这两点的直线称作PE函数线（图5-21），把实验点落在PE函数线以上（包括线上的点）的试样评价为危险物质。依据评价PETN属危险物质。

三、煤和焦炭的工业分析

煤和焦炭的工业分析对其质量控制来说是很重要的。该项分析包括煤和焦炭中水分、可挥发物、固定碳和灰分的测定，以此确定煤的品位，可燃与不可燃的组分比。采用热重法通过变换气氛可一次测得这些数据，仅需时（15～20）min。[28]

热重（TG）试验的试样量（40～45）mg；气氛 N_2，O_2，流速 60mL·min^{-1}。

实验前将系统用氮气吹洗数分钟，并维持通氮。

① 快速升温至 200℃，恒温并计时，这时测得的起始失重为水分。

② 升温 900℃并恒温，其他设定的条件不变，这第 2 步失重为可挥发分。

③ 当第 2 步实验完成后将氮气转换为氧气，仪器设定条件仍不变。这第 3 步失重为试样中的固定碳。

在 900℃氧气中稳定的残留物则是试样中的灰分，如图 5-22 所示。TG 结果与 ASTM 法完全一致。

借助微商热重曲线(DTG 曲线)返回基线作为某一过程完成的判断,实验可进入下一步。

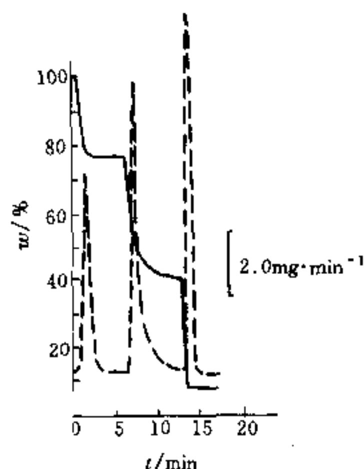


图 5-22 煤的工业分析的 TG-DTG 曲线

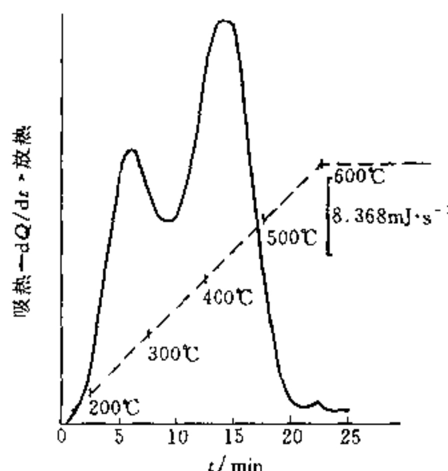


图 5-23 煤燃烧的 PDSC 曲线

四、煤的含热量的测定

煤的含热量（燃烧热）是一项重要的质量控制参数。利用 DSC 可以直接测定煤的含热量，提高反应性气氛的压力。即采用加压 DSC（PDSC），仅需 20 min，便可完成此种测定。

PDSC 测定可按如下步骤进行[29]：

将（1.0～1.5）mg 试样放入在盖上带有小孔的铝制坩埚中，准确称出试样量。在室温向 PDSC 样品池通入反应性气氛（O_2），压力为 344.7kPa（50psig），流量 50 ml·min^{-1}，通气 30s。然后将氧压提高到 3447kPa（500psig），将温度程序设定在（150～600）℃，以 20℃·min^{-1}升温，测得如图 5-23 的 PDSC 曲线。

采用求积仪或剪纸称量等方法测量燃烧放热峰面积，计算燃烧热。

PDSC 数据与 ASTM 绝热量热计数据的平均相对误差在 1%～3%以内。

第六节 矿物定量与类质同象的热重测定

一、矿物定量的热重测定法

物质受热后因脱水、分解、氧化、升华等会引起质量的变化。根据物质中固有组分的脱出量可测定出试样中某物质的含量。由物质的含量可判断物质的品质和纯度[30]。

热重法的物质定量计算式如下：

$$w = \frac{r_a}{w_a} \tag{5-12}$$

式中 w——某物质在试样中的含量；

r_a——该物质的固有组分在试样中的脱出量；

w_a——该物质中固有组分的含量。

碳酸盐试样经差热天平测定其结果如图5-24。从差热曲线可见815℃有一小的吸热效应，相应失重量为5.75%；955℃有一大的吸热效应，相应失重量为39.25%。从热分析结果可以确定该试样由方解石和白云石组成。

方解石（$CaCO_3$）790℃开始分解，产生（790~960）℃的吸热效应，分解放出43.97%的CO_2。白云石（$CaMg[CO_3]_2$）受热分解分两次进行，750℃开始分解为$MgCO_3$和$CaCO_3$，同时$MgCO_3$分解，形成第一个吸热效应（750℃~805℃），放出CO_2 23.87%。860℃ $CaCO_3$开始分解，形成第二个吸热效应（860℃~940℃），放出CO_2仍为23.87%。若白云石与方解石在同一试样中，后一热效应与方解石的热效应会重合在一起。

按上述（5-12）式试样中白云石的含量 $w = \frac{5.75}{23.87} = 24.10\%$，方解石的含量 $w = \frac{39.25 - 5.75}{43.97} = 76.19\%$。

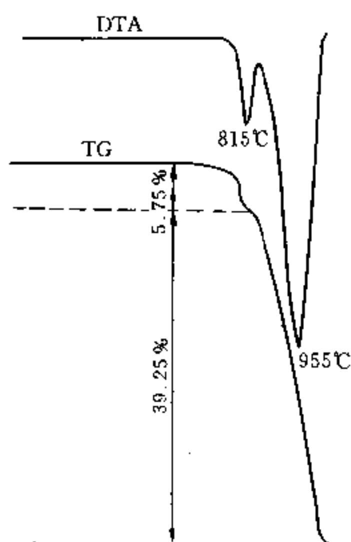


图5-24 碳酸盐物质的热分析曲线
试样量200mg；升温速率20℃·min⁻¹；
热电偶PtRh-Pt；坩埚陶瓷

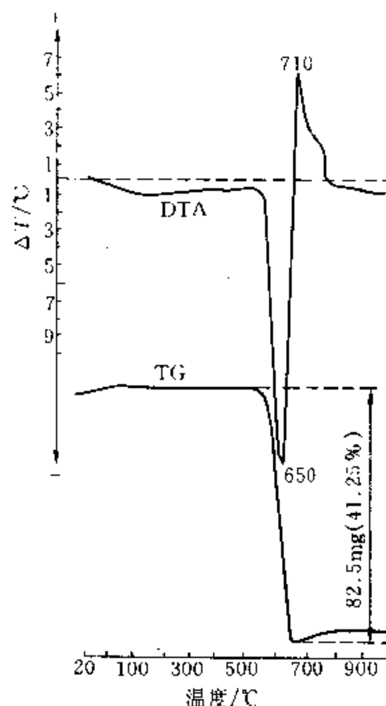


图5-25 山西地区镁菱铁矿热分析结果
试样量 200 mg；升温速度 20℃·min⁻¹；
纸速 120 mm·h⁻¹；差热量程 250 μV；
称量量程 250 mg；热电偶 PtRh-Pt

二、物质类质同象成分含量的测定

物质由于其类质同象成分的变化，其中各组分的百分含量亦随之变化。可根据物质中某

一组分的失重量来判断类质同象的成分。如碳酸盐物质由于其类质同象成分的变化，其中 CO_2 的含量随之变化。因此可根据 CO_2 的含量来确定有无类质同象成分存在及各类同象成分的含量[31]。

碳酸盐试样经差热天平测定结果如图5-25。从差热曲线可见650℃为大的吸热效应,失重量为41.25%,710℃为一大的放热效应,并有增重出现。从分析结果看与菱铁矿($FeCO_3$)特征相似,但吸热峰温较纯菱铁矿(~600℃)为高,其失重量较纯菱铁矿(37.99%)为多。故可判断该试样为镁菱铁矿($[Fe,Mg]CO_3$)。其中 Fe, Mg 的原子比可按下式进行。

$$[Mg_xFe_{1-x}]CO_3, x = 3.673039 - \frac{1.395251}{M_{CO_2}} \tag{5-13}$$

式中　x——Mg 的原子数；

M_{CO_2}——试样逸出的 CO_2 量（%）。

将试样的失重量按上式计算，$x = 3.673039 - \dfrac{1.395251}{0.4125} = 0.2906$。则试样的化学式为 $(Mg_{0.291}Fe_{0.709})CO_3$。

第七节　与反应有关的其他测定

一、导热油热分解的测定

依试样的性质、状态等须选用不同材质和形式的 DSC 样品皿，如固体样品皿、液体样品皿、耐压力样品皿、钻孔的样品皿、铂样品皿、石墨样品皿、氧化铝样品皿等。其中铝合金加盖卷边式样品皿是最常用的。

当试样在分解前或分解过程中出现蒸发或升华时，往往测不准乃至测不出分解热，需采用密闭式 DSC 皿。例如导热油的热重实验表明：在 250℃就挥发殆尽，而其热分解却在 350℃左右。可采用耐压的密封式的 DSC 皿，其结构如图 5-26 所示。该池材料是易切不锈钢（OCr18Ni9S），用仪表精密车床制作。

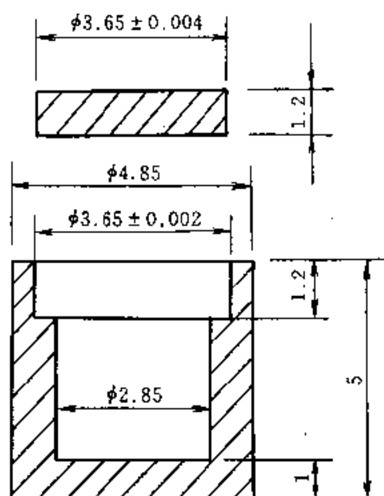


图 5-26　易切不锈钢密封池示意图
（图中单位为 mm）

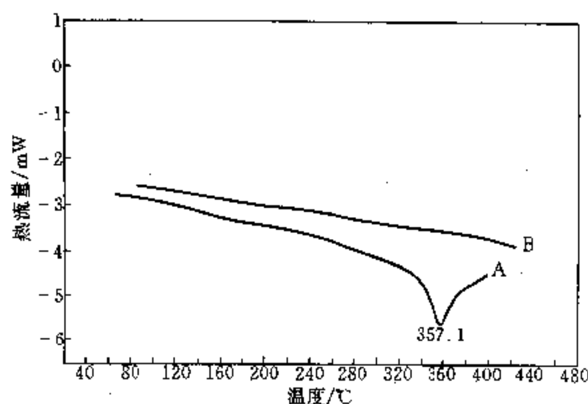


图 5-27　导热油的 DSC 曲线[32]

实验方法：在氮封下封装试样，用微量针筒吸取导热油 2μl，滴入样品皿底部，放上盖子，用高纯氮吹扫，然后用专门压片机将盖子压进后移入 DSC 池进行 DSC 实验。升温速率 $10℃\cdot min^{-1}$，高纯氮气流 $50\ ml\cdot min^{-1}$。实验完毕，再次称量，试样残重与初始质量差 0.1mg，证明样品池密封性能良好，实验过程中无样品外泄。

两种导热油的 DSC 曲线如图 5-27 所示，导热油 A 在（320～380）℃有一分解吸热峰。导热油 B 升温到 380℃尚未见吸热峰出现，表明它对热较稳定。

注意事项：

① 实验完毕，须再次称量，避免误将泄漏引起的吸热峰判为分解吸热峰；

② 密封池压封前要用高纯氮吹扫，以免导热油在实验过程中发生氧化。

二、油脂氧化反应的测定

油脂和含油脂的食品等在长期贮藏过程变色变味。这是由于油脂吸收空气中的氧发生氧化反应之故。可依照发生氧化反应起始时间的长短评价油脂类的稳定性，由热重法测定氧化增重。需在几个温度测定开始发生氧化增重的时间，恒温倒数与氧化起始时间对数遵从 Arrhenius方程，可由其直线关系外推到在一般保存状态（室温）起始氧化所需的时间，由直线斜率求得活化能。

实验是先在氮气氛下升至不同的恒定温度，保温，将气氛切换成氧气，开始计时，保持恒定的温度越高，从切换成氧气算起的起始增重的时间越短。对于大豆油的一组实测数据示于表 5-4。由此求得大豆氧化的活化能 $\Delta E = 88.7kJ\cdot mol^{-1}$。

表 5-4　大豆油的氧化温度与起始氧化增重的时间[33]

T/℃	$T^{-1}/10^{-3}K^{-1}$	t/min	$\ln t$	T/℃	$T^{-1}/10^{-3}K^{-1}$	t/min	$\ln t$
160	2.309	3.9	1.361	140	2.421	13.0	2.565
150	2.364	7.2	1.974	131	2.475	23.8	3.170

三、橡胶中炭黑含量的测定[34]

1. 连续升温法

炭黑作为补强剂可以提高橡胶制品的抗拉强度、撕裂强度、耐摩耗等项性能。

加到制品中去的炭黑的量、粒子、形状等均会影响制品的物理性质。如采用热天平，只需数毫克试样，20 min 便可测定炭黑含量。

在氮气氛中加热橡胶，到 600℃左右除炭黑以外的有机物均已分解。有机物分解后通入氧气，炭黑燃烧掉，从 TG 失重便可确定炭黑含量（见图 5-28）。

利用同样的方法，也可测定其他高分子材料中的炭黑含量。这种方法平行实验的误差通常约为 2%。

2. 二次升温法

本法是橡胶中炭黑含量连续升温法的改进。连续升温法有橡胶检出量偏低、而炭黑量偏高的弊病。二次升温可将第 1 步失重仍残留的聚合物成分的氧化失重与炭黑的氧化失重分开，并予定量。

二次升温法如图 5-29 所示。步骤是：把试样在氮气中从室温以 $50℃\cdot min^{-1}$的速率升温到 550℃，再以 $30℃\cdot min^{-1}$的速率冷却到 350℃。这时将气氛从氮气切换成空气，然后以

2.5℃·min^{-1}的速率升温到700℃。补加二次升温测得的聚合物残量（见图5-29）。该法需时约2.5 h。

根据二次升温法，如从TG曲线难于决定炭黑起始失重点，则可从DTG曲线的最低点确定这一点。这种方法与添加量的平均偏差约为3%。

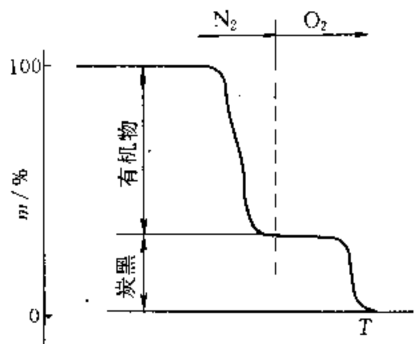


图5-28 橡胶的TG曲线

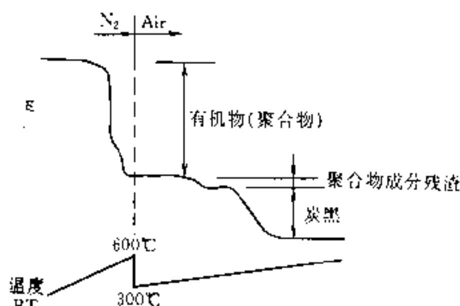
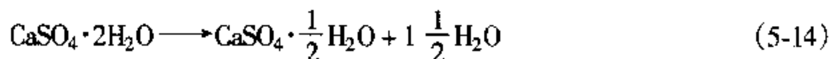


图5-29 二次升温法示意图

四、石膏变为熟石膏程度的DSC测定[35]

熟石膏（硫酸钙半水合物）是由石膏（硫酸钙二水合物）部分失水制得。



$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O + 1\frac{1}{2}H_2O \qquad (5\text{-}14)$$

在类似条件下，该反应可进一步进行，生成无水硫酸钙，因此欲完全转为半水合物，则必须严格控制煅烧温度。

石膏向熟石膏的定量转化，对于生产来说是很重要的。由于熟石膏有易于吸湿复而转为石膏的倾向，须监测在贮藏过程中熟石膏中石膏含量的变化。采用差示扫描量热法（DSC）可以完成此种测定。生石膏的纯度也可用这种方法快速而准确的测定。

该法是测定石膏→熟石膏的反应热。利用纯硫酸钙二水合物为标准物质进行标定，可定量计算材料中的石膏含量。

准确称取2～5 mg试样，置于金制的DSC容器中，加盖压封。以同样的空容器为参比端。在70℃到220℃的范围以5℃·min^{-1}升温，测得138℃开始的吸热反应（图5-30）。

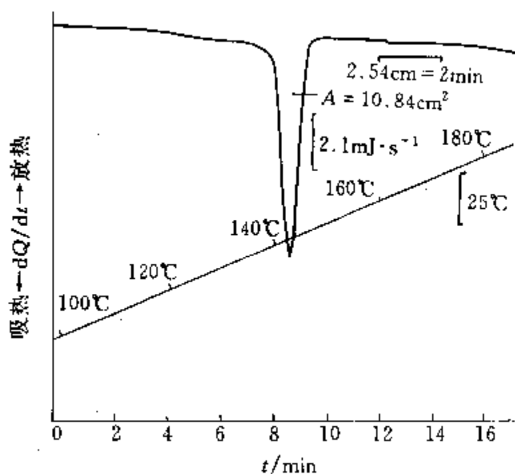


图5-30 石膏→熟石膏吸热反应的DSC曲线
试样量 3.44mg；气氛 N_2

用求积仪或剪纸称重测量DSC曲线吸热反应峰面积，计算反应热。

$$\text{石膏的质量分数} = \frac{\text{试样的}\ \Delta H}{100\%\text{纯石膏的}\ \Delta H} \times 100\%$$

纯石膏的ΔH可由标准物质测得，是122.2J·g^{-1}。石膏的质量分数也可由事先测绘的已

知组成的混合物的工作曲线来查找。

由于水与铝之间的反应干扰此测量，因此不能采用铝制试样容器。

五、金属与气体反应的测定

金属材料的使用环境十分复杂，特别是掌握在高温下与各种气体的反应，对了解金属的耐久性、热稳定性尤为重要。

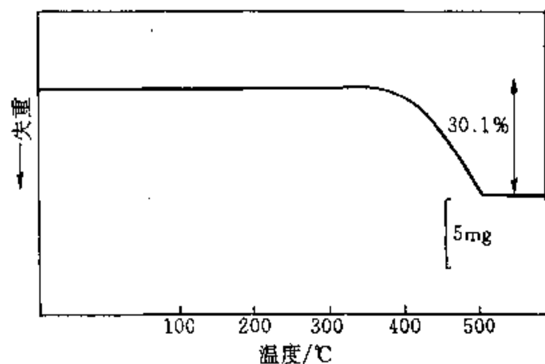
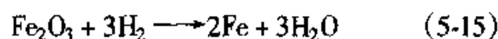


图 5-31　氧化铁还原反应的 TG 曲线[36]

金属和气体的反应系气相-固相反应，可用热重法测定反应过程的质量变化与温度的关系，并可作反应量的动力学分析。这类实验甚至可在 SO_2，NH_3 之类的腐蚀性气氛中进行。图 5-31 是金属-气体反应的例子，是氧化铁在氢气中的还原反应。实验条件：氢气流速 30ml·min^{-1}，升温速率 10℃·min^{-1}，试样（Fe_2O_3）量 23.6mg。还原反应按（5-15）式进行。



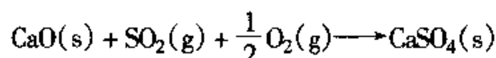
$$Fe_2O_3 + 3H_2 \longrightarrow 2Fe + 3H_2O \qquad (5\text{-}15)$$

失重量为 30.1%，表明氧化铁几乎全部被还原。

类似地，也可测出铁在空气中的氧化增重。

六、CaO 与 SO_2 反应的 TG 测定

为消除燃煤锅炉排放的 SO_2，把石灰石等钙基吸收剂喷入炉膛，烟气中的 SO_2 与吸收剂煅烧生成的微孔状 CaO 颗粒发生如下反应：



$$CaO(s) + SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CaSO_4(s)$$

可用热重法观测这一气-固相高温快速反应[37]。

仪器 Cahn 2000 型热天平，量程（1～200）mg，感量 1μg。试样盘由铂网制成，试样量为 5mg。

首先在 800℃以下，常压或减压 N_2 气流中进行石灰石煅烧，然后加热或冷却到所需温度（700℃～1200℃）。为消除气相扩散和孔扩散阻力的影响，整个系统在减压下［（1～4）×10^2 Pa］操作。当设定的温度和压力稳定后，用按上述反应的化学计量比预混好的 SO_2 和 O_2 反应气切换 N_2 气，记录 TG 曲线。

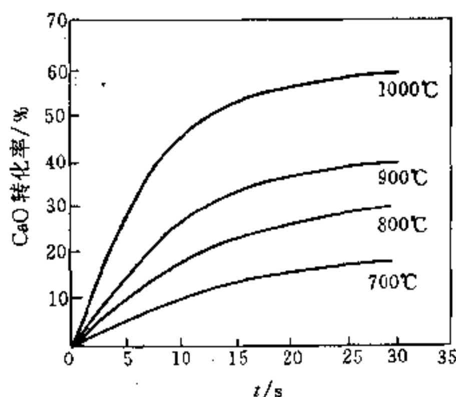


图 5-32　不同温度下 CaO 转化率随时间的变化
试样　石灰石 Forshy，1×10^2Pa

图 5-32 表示反应温度对 CaO/SO_2 反应的影响，在 7s 以内的初始阶段，CaO 的转化率很高，随后迅速下降，按等温气固相反应动力学方程的机理函数判断，初期为相界反应控制，后期为产

物层扩散控制，表观活化能分别36.7和75.2kJ·mol^{-1}。

参 考 文 献

1 三田達·见：三田编．最新耐熱高分子．総合技術センター，1987：117

2 Toop D J. IEEE Trans Elec Ins，1971，E 1-6：2

3 Doyle C D. J Appl Polym Sci，1961，5，285；1962，6，639

4 DiCerbo P M. Insulation/Circuits，1975；(2)：21

5 Biaine R L. Du Pont Thermal Analysis Technical Literature，Number TA-40

6 ASTM Method D 3895-80 Oxidation Induction Time

7 島津スタンドアロン熱分析装置最新の応用データ集，3-12

8 精工応用简报，1981.TA No. 8

9 Gillham J K. Soc Plast Eng (Proc An Tech Conf)，1980，38：268

10 Enns J B. Gillham J K，Small R. Am Chem Soc Div Polym Chem Preprints，1981；22 (2)：123

11 Chan L C. Nae' H N，Gillham J K. J Appl Polym Sci，1984；29：3307

12 Peng X，Gillham J K. J Appl Polym Sci. 1985；30：4685

13 池田　満，寺本芳彦．精工応用简报，1987，TA No. 42

14 池田　満，寺本芳彦．精工応用简报，1987，TA No. 43

15 Hassel R L. Du Pont Thermal Analysis Technical Literature，Number TA-31；TA Instruments. Thermal Analysis Technical Literature，Number TA-136

16 蔡根才．燃料化学学报，1985；(4)：357

17 蔡根才．华东化工学院学报，1983；(4)：579

18 汪仁，薛其信，吴善良．燃料化学学报，1983；11 (4)：1

19 刘金香，高秀英．石油化工，1980；(7)：402

20 蔡根才，朱晓岭．华东化工学院学报，1987；(4)：432

21 Nguyen T，Zavarin E，Barrall E M. J Macromol Sci Rev，Macromol Chem，1981；C20：1

22 Nguyen T，Zavarin E，Barrall E M. J Macromol Sci Rev，Macromol Chem，1981；C21：1

23 Nakamura K，Nishimura Y，Zetterlund P，Hatakeyama T，Hatakeyama H. Thermochim Acta，1996；282/283：433

24 Kunihisa K S，Ogawa H. J Therm Anal，1985；30：49

25 Kunihisa K. S.，Ogawa H. Thermochim Acta，1988；123：255

26 Mizan J. Thermochim Acta，1985；91：87

27 藤本幸司．精工応用简报，1988，TA No. 48

28 Hassel R L. Du Pont Thermal Analysis Technical Literature，Number TA-54；TA Instruments Thermal Analysis Technical Literalure，Number TA-129

29 Hassel R L. Du Pont Thermal Analysis Technical Literature，Number TA-55

30 黄克隆．地球化学，1979；(4)：331

31 黄克隆．地球化学，1982；(3)：310

32 张厚生，胡荣祖，梁燕军，吴善祥．中国化学会第二届STTT学术报告会文集，1984，295

33 太田　充．島津評論　别刷，1986；43，(1)：59

34 Shimadzu. Application News，CA 160—054，Thermal Analysis 34 島津評論　别刷，1987，44，(2)：65

35 Gill PS. Du Pont Thermal Analysis Technical Literature，Number TA38

36 太田　充．热分析在金属领域的応用，岛津応用报告，p. 10

37 钟秦．応用化学，1995；12 (3)：36

第六章　物质特性参数的热分析测定法

第一节　热力学参数的测定

一、比热容的DSC测定法[1]

通常是以一已知比热容的物质（一般用合成蓝宝石，即纯度在99.9%以上的 α-Al_2O_3）为基准，按一定的恒温-升温-恒温程序测定蓝宝石、试样的DSC曲线，由其与空白基线的热流速率之差和所用质量而求得试样的比热容。

以抗冲聚苯乙烯为例，具体实验步骤如下：

首先，按如下①~⑧的步骤进行空白实验。

① 选择一对质量相近的铝制样品容器，允许相差±0.1mg。

② 将仪器设定在起始温度 T_i335K 和终止温度 T_e395K。

③ 在 T_i 恒温1min，测得如图6-1所示的直线Ⅰ。

④ 以5或10K·min^{-1}的速率升温，测得图6-1曲线Ⅲ。

⑤ 在 T_f 恒温1min，测得图6-1直线Ⅱ。

⑥ 调节仪器的斜率调整，使等温基线Ⅰ和Ⅱ处于同一条线上，即纵轴几乎相同的位置（如图6-1所示）。

⑦如果达不到⑥的要求，便再行调节仪器，直到满足⑥的要求为止。

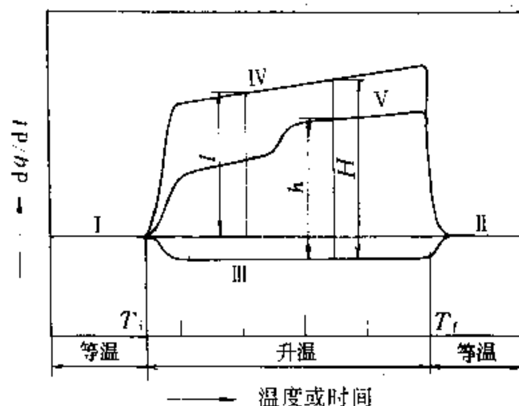


图6-1　计算 C_p 的DSC曲线示意图

⑧ 一旦满足上述条件，便应予保持。

⑨ 称取(10~30)mg合成蓝宝石 Al_2O_3，精确到0.01mg。

⑩ 按与上述空白实验相同的条件扫描（曲线Ⅳ）。

⑪ 称取试样（约10 mg），精确到0.01mg。

⑫ 为消除试样热历史的影响，以20 K·min^{-1}的速率将试样升温到395 K，并保持10 min，然后以20 K·min^{-1}的速率将试样冷却到335 K，保持10 min（此与玻璃化转变测量时所采用的步骤相同）。

⑬ 按与⑩相同的条件测定试样（曲线Ⅴ）。

⑭ 如果Ⅱ、Ⅳ和Ⅴ这3条曲线在 T_i 和 T_f 处不一致，则须调节仪器，并重行测定。

⑮ 利用（6-1）式计算 C_p。

$$C_{px}=(h/H)\cdot(M'_s/M_x)C'_{ps} \tag{6-1}$$

式中　C_{px}——试样的比热容；

C'_{ps}——标准物质的比热容（见附表1）；

M_x——试样的质量；

M'_s——标准物的质量；

h 和 H 示如图 6-1。

⑯ 计算时应去掉从 T_i 到 T_i+10 的 C_p 数据。

实验结果表明，C_p 值随试样量的增加而略有增高。

通过消除试样热历史的影响，并保证前、后等温基线的稳定一致，可降低测量误差，可使精度达 ±0.1%。

二、线膨胀系数的 TMA 测定法[2]

试样加热膨胀或收缩，与之接触的压杆产生向上或向下的移动，由 TMA 装置的形变检知器测定该形变量（见图 6-2），便可按（6-2）式计算线膨胀系数 β（$℃^{-1}$）：

$$\beta=\frac{\Delta L}{L_0}\cdot\frac{1}{T_2-T_1} \tag{6-2}$$

式中 ΔL——试样从温度 T_1 到温度 T_2（℃）的膨胀量，μm；

L_0——试样原长，μm。

如采用如图 6-2 所示的差动式 TMA 进行测定，尚需考虑如下两项修正。

（1）参比修正　如图 6-2，压杆 p 与试样支持器的一部分 h 同时受热伸长相互抵消，但试样支持器下部与试样长相应的部分 r 的膨胀量应予补偿。

（2）空白修正　由于体系存在温度分布，p 和 h 这两部分会产生微小的热膨胀差，这也需通过空白试验进行修正。

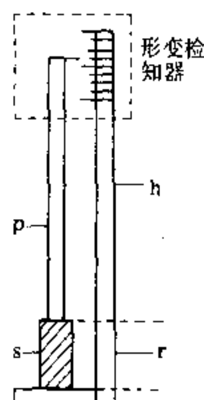


图 6-2　TMA 装置原理图
p—压杆；s—试样；
h—试样支持器的一部分；
r—试样支持器下部与试样等长部分

于是，形变量 ΔL 应为

$$\Delta L=\Delta l_s-\Delta l_b+L_0\beta_r\,(T_2-T_1) \tag{6-3}$$

式中 Δl_s——试样从温度 T_1 到 T_2 的 TMA 测定值，μm；

Δl_b——压杆材料从温度 T_1 到 T_2 的 TMA 测定值，μm（也即空白实验值）；

β_r——压杆材料的线胀系数，石英的 $\beta_r=5.5\times10^{-7}$，膨胀系数则为

$$\beta=\frac{\Delta l_s-\Delta l_b}{L_0\,(T_2-T_1)}+\beta_r \tag{6-4}$$

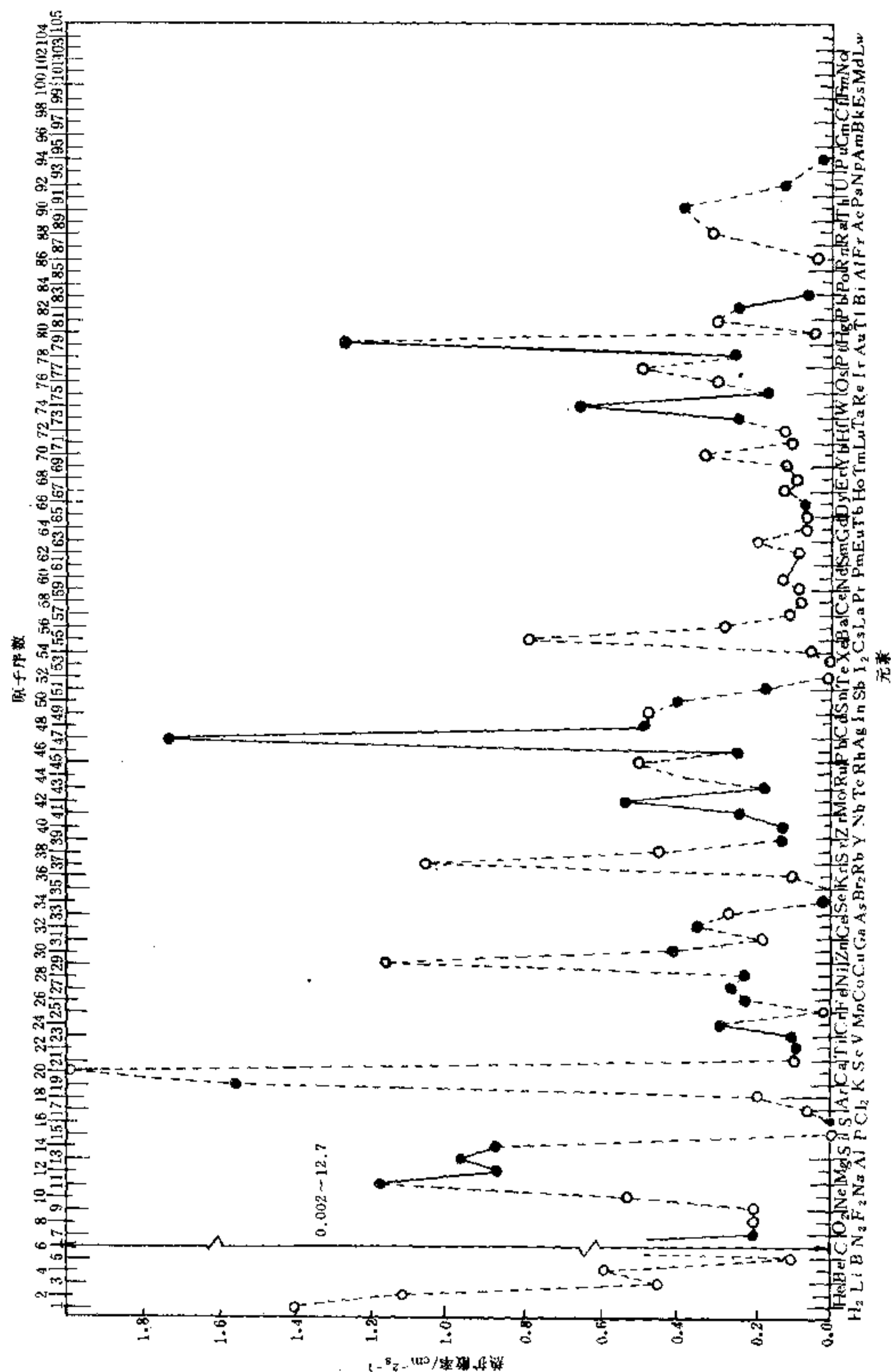
三、热扩散率的测定

物质内部的热传导除了稳态（温度分布不随时间变化）的情况外，很多是属于非稳态（温度分布随时间变化）的。非稳态导热方程可表达为

$$\rho C_p=\frac{\partial T}{\partial t}=\nabla\cdot\lambda\nabla T \tag{6-5}$$

式中 ρ 为密度，C_p 为比热容，λ 为热导率。当物质为均匀体时，热导率 λ 不随位置而变化，（6-5）式可改写为

$$\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{\lambda}{\rho\cdot C_p}\frac{\partial^2 T}{\partial X^2}=\alpha\frac{\partial^2 T}{\partial X^2} \tag{6-6}$$



6-3 元素在 300K 时的热扩散率

式中 α 为热扩散率，单位为 $cm^2 \cdot s^{-1}$，它反映了物质内部热量传播速度的大小。热扩散率越大，物质内热量传播越快。锻件在加热炉中的热透时间，热分析中试样质量和升温速率的选取对分析结果的影响，均与热扩散率有关。图 6-3 给出了元素在 300K 时的热扩散率[3]，以供参阅。

热扩散率与热导率之间存在着密切的定量关系。由于所用试样小，测量时间短，容易达到高温等优点，热扩散率的测量已成为获取热导率数据的重要途径。测量热扩散率的方法有脉冲热源法和周期热源法两类。其中的激光脉冲法优点突出，应用广泛。它的基本原理为：一束均匀的脉冲激光照射在处于绝热条件下的试样的正面，记录其背面的温度变化曲线，如图 6-4 所示，即可测出热扩散率，计算公式如下[4]：

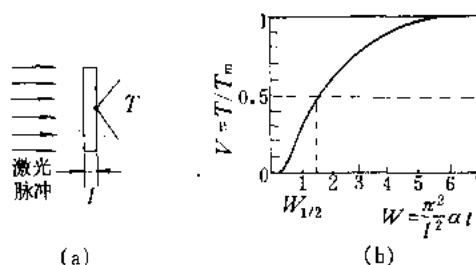


图 6-4 激光脉冲法测量热扩散率原理
(a)试样受光照示意图；(b)试样后表面温升示意图

$$\alpha = \frac{W_{1/2}}{\pi^2} \cdot \frac{l^2}{t_{1/2}} \tag{6-7}$$

式中 $W_{1/2}$为常数，当满足均匀脉冲加热、绝热、瞬态的边界和初始条件时，$W_{1/2}=1.37$；l 为试样厚度，$t_{1/2}$为试样背面温升达到最大温升之半时所需时间。如不满足边界条件和（或）初始条件时，则应予修正。修正的方法较多，常用的修正方法有克勒克-泰勒（Clerk-Taylor）法[5]和科恩（Cowen）法[6]两种，其原理为利用初次测出的 α 值，画出一条理论升温曲线，用实测升温曲线与之比较。曲线前半部（达到最大温升以前）的畸变和曲线后半部（达到最大温升之后）的畸变分别用上述两种方法（[5]，[6] 对常数 $W_{1/2}$进行修正，得到准确的热扩散率值。

四、热导率的测定

物质内部存在温度梯度时，就会产生热传导。热传导是一种能量输运过程。按照傅立叶定律，物质在单位时间内单位面积上通过的热量 q（热流密度）与温度梯度 ΔT 成正比，即有

$$q = -\lambda \Delta T \tag{6-8}$$

式中比例常数 λ 为热导率，它的单位为 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$。由于热流密度矢量与温度梯度矢量总是反向的，因此式中加负号。热导率是表征物质导热能力的物理参数。物质的热传导是通过导热载体来实现的。导热载体有分子、原子（晶格振动波，或声子）、电子、光子等，热导率可表达为[7]

$$\lambda = \sum_i \frac{1}{3} C_i v_i l_i \tag{6-9}$$

式中 C_i，v_i，l_i 分别为载体 i 的比热容，运动速度和平均自由程。影响导热的因素较多，成分、结构、状态、容重、压力、温度等均会影响物质的热导率，在理论上预测热导率比较困难。因此一般来说，热导率是通过实验测量得到的。

测量热导率的方法有两大类。一类是稳态热流法，即按照热导率的定义方程，在试样上造成一个单向稳态热流，测出两点之间的温度差和加热功率，计算出热导率。这类方法有平板法、棒状法、径向法、圆球及椭球法、通电纵向法和径向法以及比较法等。以测量耐火材

料、塑料等低导热材料热导率的平板法为例，热导率可用（6-10）式计算。

$$\lambda = \frac{Q \cdot \Delta L}{A \cdot \Delta T} \tag{6-10}$$

式中 Q 为单位时间内通过平板的热量，A 为平板上通过一维稳态热流的面积，ΔL 为平板厚度，ΔT 为平板上下两面的温度差。

另一类为非稳态热流法，它是利用通过物质的非稳态热流，测出热扩散率 α，在比热 C_p 和密度 ρ 已知的情况下，由（6-11）式求得热导率。

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \tag{6-11}$$

根据不同情况，可选用不同的方法来测量热导率。下面列出了固体（金属元素和非金属元素）的热导率。各种材料的热导率相差很大，现将典型的热导率值列出来供参阅[8]。

金属　(50～415) $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

合金（12～120）$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

非金属液体（0.17～0.7）$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

绝热材料（0.03～0.17）$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

大气压下的气体（0.007～0.17）$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

第二节　纯度的测定[9,10]

物质纯度的差示扫描量热测定法快速、试样用量少、并且不需标样。

物质的杂质含量越多，熔点越低，熔程越宽。DSC 曲线熔化峰的各点温度 T_s（经热阻校正）和相应的部分面积分数（经预熔校正）的倒数 $1/F$ 之间存在线性关系，遵从 van't Hoff 方程：

$$T_s = T_0 - \frac{RT_0^2 x}{\Delta H_f} \cdot \frac{1}{F} \tag{6-12}$$

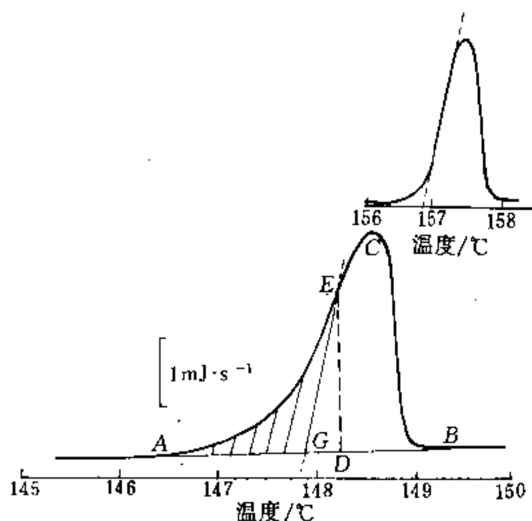


图 6-5　4，4′-二氯二苯砜与铟的 DSC 曲线

式中 T_0，R 和 ΔH_f 分别为纯物质（主成分）的熔点（K）、气体常数（8.314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$）和纯物质的摩尔熔化热（$J \cdot mol^{-1}$）。由 T_s-$1/F$ 图的截距和斜率可分别确定 T_0 和 x。

建议如下的试验和计算步骤：

① 测定未知试样的 DTA，或 DTA-TG 曲线，确定熔化的起始温度 T_i，并确认是否有升华（或挥发）。当然，也可以 DSC 曲线确定 T_i。

② 测定试样的 DSC 曲线。为易于达到热平衡，称取少量试样，如(2～5)mg 以下，称准到 0.01mg。量程可选取 ±4.184$mJ \cdot s^{-1}$，先快速升温，达 T_i 以下（10～20)℃转换成 0.5℃$\cdot min^{-1}$，当仅比 T_i 低 5℃时以 1200$mm \cdot h^{-1}$的纸速记录 DSC 曲线。为避免氧化，可通入氮气，流速为 50 $cm^3 \cdot min^{-1}$。如遇升华，可采用密封坩埚。

③ DSC 曲线的温度校准和热量标定。取纯度在 99.99%以上的铟测定 DSC 曲线（实验条

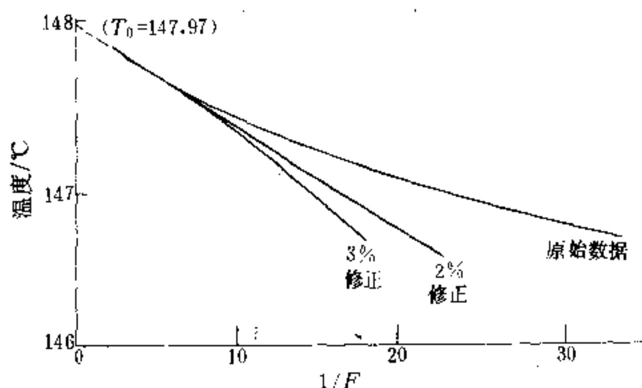


图 6-6 4，4′-二氯二苯砜的 T_s-1/F 图

件同"2")。由铟熔化 DSC 曲线起始边的斜率进行试样 DSC 曲线各点温度的热阻校正；由铟的熔化热 28.41 J·g^{-1}核定 DSC 曲线单位面积所代表的热量。

④ 画 T_s-1/F 图，线性范围通常在 $0.1<F<0.5$，由该图斜率算出杂质摩尔分数 x。

图 6-5 是 4，4′－二氯苯砜、铟的熔融 DSC 曲线，试样量 5 mg，量程 ±4.184 mJ·s^{-1}，其他实验条件如上述。图 6-6 是 T_s-1/F 图。

实验测得：$T_0=147.97$℃，$\Delta H_f=24.3$ kJ·mol^{-1}，斜率 $=0.0583$ K。于是

$$x=\frac{0.0583(\text{K})\times 24.3(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})}{8.314(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})\times(147.97+273.15)^2(\text{K}^2)}=0.00096$$

纯度为 $1-x=0.99904$，即 $x=99.90\%$。

该法测定的纯度范围的摩尔分数是 (98.0～99.95)%，标准偏差为 0.04%。限于杂质与主成分不形成固溶体，升温过程无分解和多晶转变，否则会分别使结果偏高，或偏低。

第三节　孔度的量热测定[11]

孔度的量热测定法 (Thermoporometry) 是根据多孔膜中介质（如纯水）固-液转变的量热测定。这里讨论的系指膜表皮中的孔。孔中水的冻结温度（过冷程度）与孔的尺寸有关。每个孔（依其大小尺寸）有自己的冻结温度。对于充有水的圆柱形孔可导出如下的冻结方程：

$$r_p=\frac{-64.67}{\Delta T}+0.57 \qquad (6\text{-}13)$$

式中　r_p——孔半径，nm；

ΔT——过冷程度，K。

从方程 (6-13) 看出，孔半径越小则过冷程度越大。图 6-7 是液体（水）在多孔介质中的冻结与孔大小的关系的示意图。降低温度，一直降到孔 r_1 中的水全部冻成冰，孔 r_2 中的水才开始冻结，而这时孔 r_3 中的水仍全部是液体。继续降温，孔 r_3 中的水将被冻结。液-固转变的热效应是用差示扫描量热法 (DSC) 测量的。由此可求得孔径及其分布。

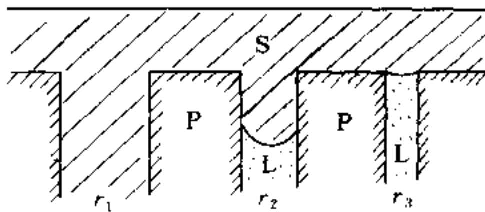


图 6-7　过冷程度与孔径关系的示意图
L—液体（水）；S—固体（冰）；
r—孔半径 ($r_1>r_2>r_3$)；P—多孔膜

参 考 文 献

1 Hatakeyama T, Kanetsuna H. Thermochim Acta, 1989; **146**: 311

2 市村 裕. 精工技术新闻, 1989, TA-1006

3 Touloukian Y S, Powell R W, Ho C Y, Nicolau M C. Thermophysical Properties of Matter, Vol. 10. New York: Plenum, 1974: 6

4 Parker W J, Jenkins R J, Butler C P, Abbott G L. J Appl Phys, 1961; **32**: 1679

5 Clerk L M, Taylor R E. J Appl Phys, 1974; **46**: 714

6 Cowen R D. J Appl Phys, 1963; 34: 926

7 Touloukian Y S, Powell R W, Ho C Y, Klemens P G. Thermophysical Properties of Matter, Vol. 1. New York: Plenum, 1970: 3

8 奥齐西克 M N 著, 俞昌铭主译. 热传导. 北京: 高等教育出版社, 1983: 2

9 United States Pharmacopeia - National Formulary, XXI, 1985, 1276

10 刘振海, 李文喆, 曲宪志, 李平生. 化学研究与应用, 1990; **2** (2): 47

11 Brun M, Lallemand A, Quinson J F, Eyraud C. Thermochim Acta, 1977; **21**: 59

第二篇　热分析曲线与数据集

第七章　高分子材料的热分析曲线

本章包括通用高分子、特种高分子、高分子共混物以及跟踪聚合反应热、确定水在聚合物中的存在形式等的热分析曲线，和若干种典型聚合物的温度转变图及其松弛机理。

第一节　通用高分子的热分析曲线

一、聚烯烃及其共聚物的热分析曲线

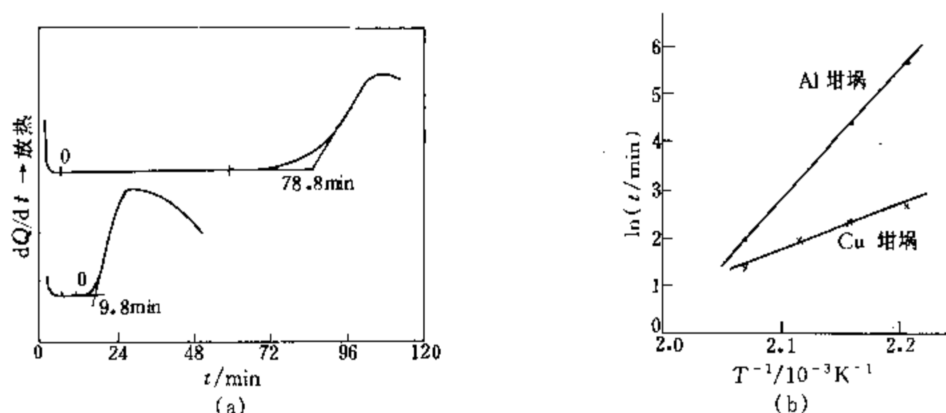


图 7-1　聚乙烯的氧化诱导期（a）和 Arrhenius 图（b）[1]

试样名称　聚乙烯 PE；试样量　5.050 mg；试样容器　分别使用铝和铜坩埚；升温速率　99.9℃·min^{-1}；恒温190℃等；气氛　N_2→O_2，50 ml·min^{-1}

在氮气下快速升温到190℃等并保持恒温，切换成氧气。

测试结果：

- DSC曲线经历一段诱导期，呈现吸氧放热峰。
- 使用铜坩埚，诱导期大大缩短，表现出明显的催化氧化作用。
- 根据不同温度的诱导期实验数据，画出 Arrhenius 图。由直线斜率求出聚乙烯热氧化的活化能为：铝坩埚——110.9 kJ·mol^{-1}；铜坩埚——37.2kJ·mol^{-1}；由此可进一步确认铜的催化作用。

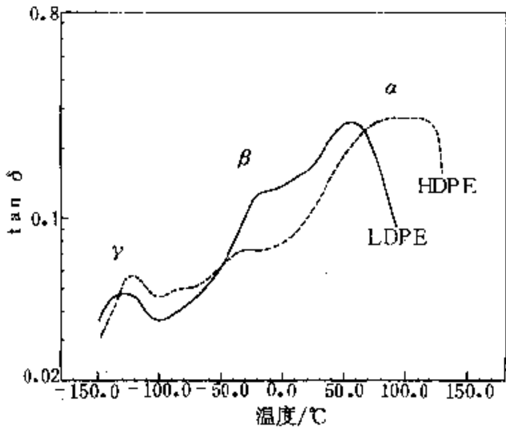


图 7-2 低密度聚乙烯（LDPE）和高密度聚乙烯（HDPE）的温度-tanδ 曲线[2]

试样名称 低密度聚乙烯（Low density polyethylene）LDPE，商品牌号 Mirason 68；高密度聚乙烯（High density polyethylene）HDPE，商品牌号 Hi Zex 5000F

化学结构式 $\mathrm{-\!\!\!\leftarrow CH_2-CH_2 \rightarrow_n}$

试样来源 三井石油化学；试样尺寸 LDPE 20.00 mm × 12.05 mm × 1.70 mm，HDPE 20.00 mm × 6.45 mm × 2.22 mm；

升温速率 $1\mathrm{K \cdot min^{-1}}$；气氛 氮气；测量温度范围 LDPE—（150～90）℃，HDPE—（150～130）℃；

仪器 精工 SDM5500 流变仪，DMS100 粘弹谱仪；形变方式 弯曲式；测量频率 0.5，1，2，5，10 Hz（这里节选的是频率为 1Hz）

测试结果：

tanδ 损耗温度与活化能

损耗	LDPE		HDPE		备 注
	损耗峰温/℃	活化能/$\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$	损耗峰温/℃	活化能/$\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$	
α	54	145	102	—	微晶熔融
β	-19	—	-32	—	非晶区的玻璃化转变
γ	-124	69	-121	129	非晶区的局部松弛和结晶内缺陷的松弛

DSC 数据（升温速率 $10\ \mathrm{K \cdot min^{-1}}$）：LDPE T_m106.2℃，ΔH_m139.6$\mathrm{J \cdot g^{-1}}$；

试样名称　高密度聚乙烯

实验条件：

试　样	1	2	3
试样尺寸/mm	15.400	15.350	15.200
试样截面积/mm^2	1.674	1.700	1.700
加载速度/$g\cdot min^{-1}$	10	20	50

测试结果：

· 高分子材料具有明显的蠕变特性，杨氏模量随加载速度的增大而增大。

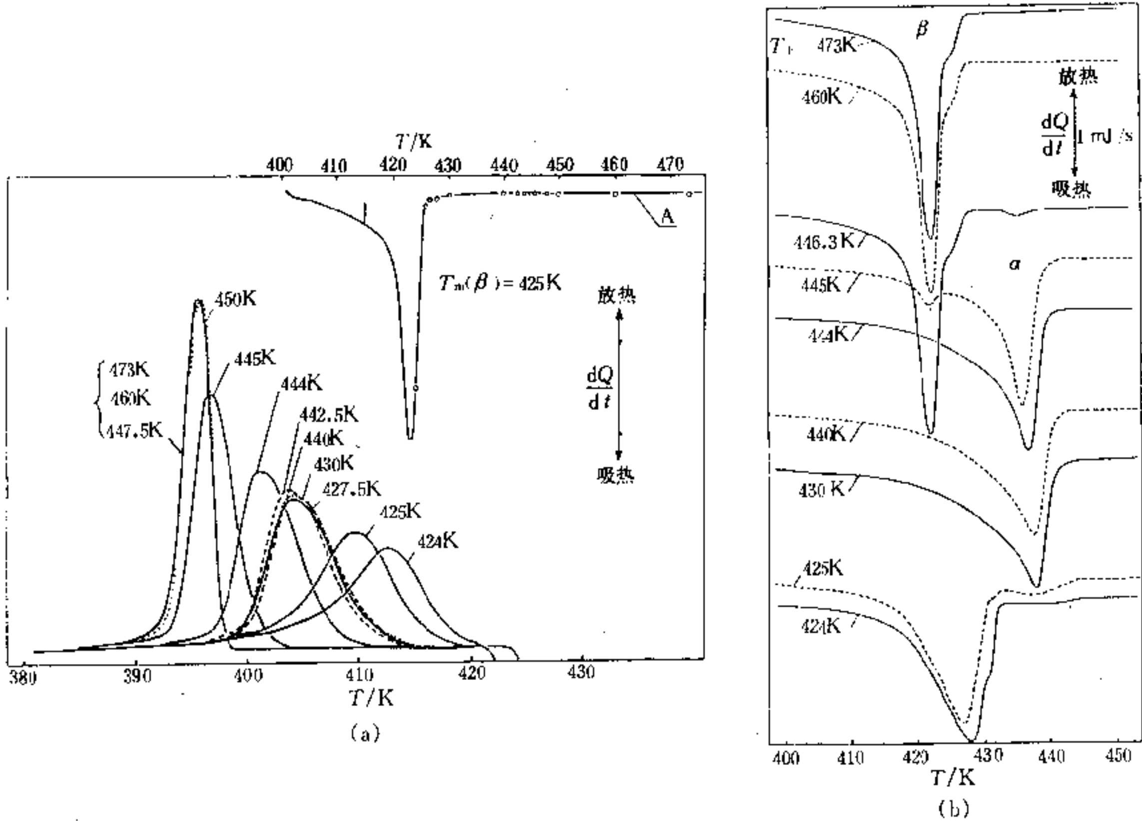


图 7-4　聚丙烯经不同最终熔融温度 A 处理后降温的结晶过程（a）和新生结晶的升温熔融（b）[4]

试样名称　聚丙烯（加有成核剂），Polypropylene，PP

实验条件　试样先在 473 K 熔化 5 min，以消除热历史的影响；而后在 401 K 30 min 完成结晶，再达不同温度 A 进行熔化，以 10 $K\cdot min^{-1}$的降温速率冷却到 383 K。

仪器　Perkin-Elmer DSC-2 热分析仪

测试结果：

· 试样的最终熔融温度不同，则降温结晶曲线也不同。

· 由升温DSC曲线观察到两种不同晶型的熔化，表明在降温过程试样有 β 晶型和 α-晶型生成，对此可借其他结构分析手段予以验证。

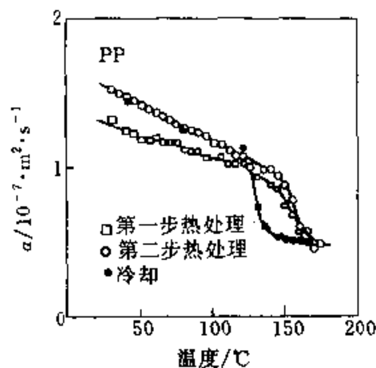


图 7-5 聚丙烯的热扩散率与温度的关系[5]

试样名称 聚丙烯

试样来源 三井東亚的聚丙烯均聚物（牌号 JHH-G），$MI=8$，挤出成形温度 220℃，模具温度 40℃

试样形状及尺寸 试条，90mm×15mm×3mm

测试结果：

· 随着温度的升高，聚丙烯的热扩散率缓慢降低，当处于熔融温度则热扩散率急骤降低。这说明，当高分子处于固体状态时热扩散容易，而在高温液态时，则热扩散变差。温度升高，由于热膨胀使分子间距离变大，不容易进行热的传递。高分子的结晶性越好，则热扩散率越大。热扩散率对高分子的高次结构，即分子的聚集状态是很敏感的。

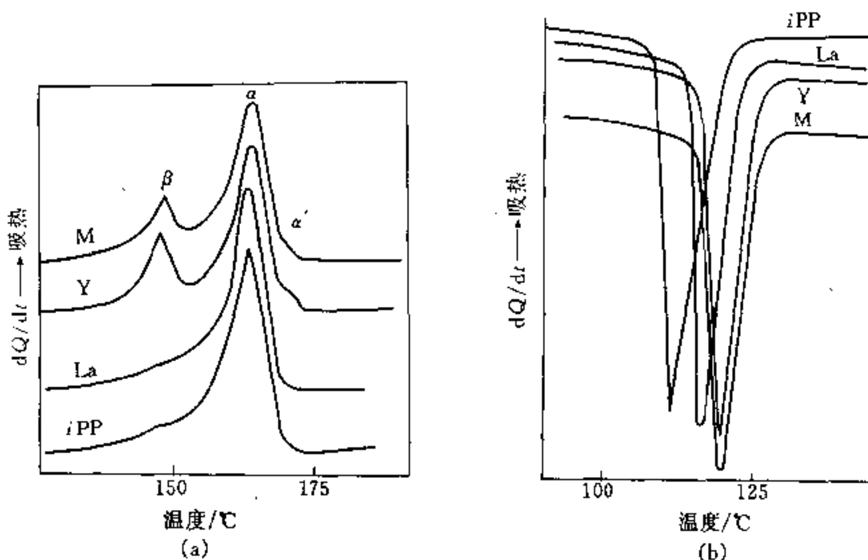


图 7-6 氧化镧（La）、氧化钇（Y）和混合稀土氧化物（M）填充聚丙烯的升温熔融（a）与降温结晶（b）的 DSC 曲线[6]

试样名称 氧化镧、氧化钇、混合稀土氧化物

试样来源 1300 型全同聚丙烯是中国北京燕山石化总公司产品。氧化镧、氧化钇以及混合稀土氧化物均由本实验室制备。聚丙烯分别与这 3 种稀土氧化物在 190℃下于 Brabender 密炼机中混合均匀。纯聚丙烯具有相同的热历史

仪器 Perkin Elmer DSC-7；升、降温速率 10℃·min-1，气氛 N_2 保护

测定结果：

· M 和 Y 样品具有 β、α 和 α′3 种晶型的熔融峰。纯聚丙烯及 La 试样没有 β 晶型。

· 氧化钇及混合稀土氧化物能够提高聚丙烯的结晶温度约 8℃，而氧化镧只能提高 5℃。

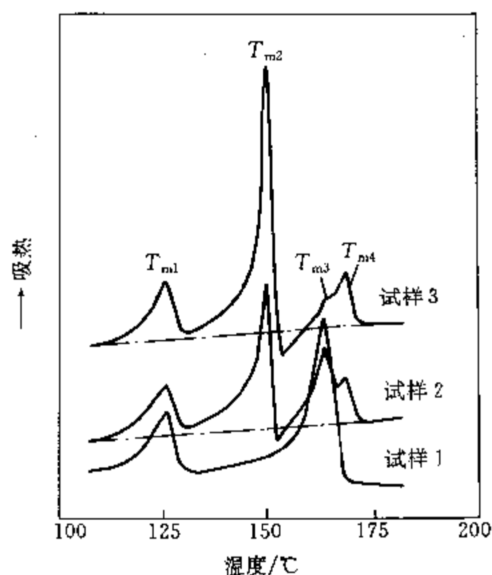


图 7-7 1330 型聚丙烯及其填充试样降温结晶后的升温 DSC 曲线[7]

试样名称 1—纯 1330 型聚丙烯，2，3—聚丙烯/硅灰石的体积比分别为 96.8/3.2 和 91.2/8.8

试样量 (8～12) mg

样品来源 1330 型聚丙烯含质量分数 22%的聚乙烯，由中国北京燕山石化总公司出品；熔体流动速率 1.5g·10min；密度 0.905g·cm^{-3}。1330 型聚丙烯的填充试样含质量分数 3.2%的硅灰石，是在 180℃下于 Brabender 密炼机中制备

仪器 Perkin Elmer DSC-7；升温速率 10℃·min^{-1}

测试结果：

·试样 1 具有 T_{m1}和 T_{m3}两个熔点，对应聚乙烯和聚丙烯晶体的熔融过程。

·试样 2 和 3 拥有 T_{m2}和 T_{m4}这两个新的熔点，对应聚丙烯的 α'和β晶型的熔融。

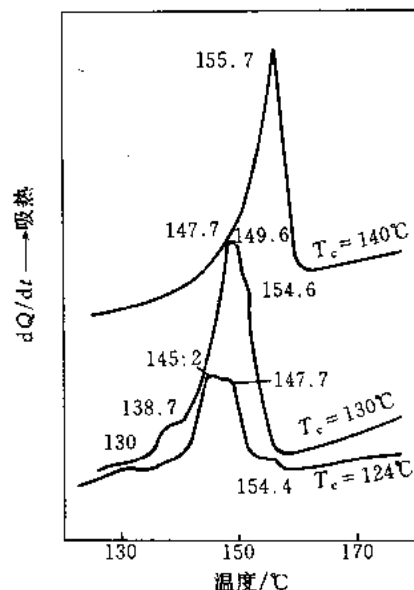


图 7-8 PP-g-马来酸酐的熔融 DSC 曲线[8]

试样名称 聚丙烯-g-马来酸酐

试样来源 由本实验室制备，红外测得的接枝率（按质量分数计）为 10.2%；熔体流动速率 6g·10min^{-1} (ASTMD1238)；试样量 0.5 mg 左右

仪器 Perkin Elmer DSC-7；升温速率 20℃·min^{-1}；气氛 N_2 保护

测试结果：

接枝的聚丙烯晶体的熔融温度随结晶温度的降低而降低。

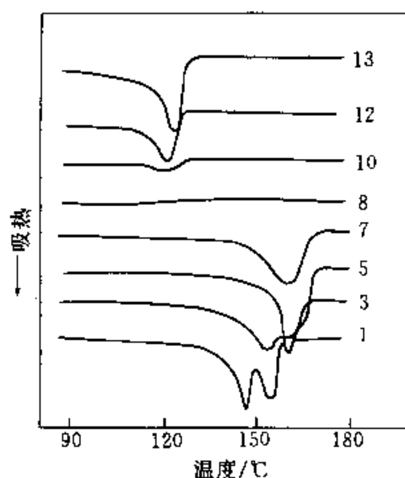


图 7-9 乙丙嵌段共聚物各级分的熔融 DSC 曲线[5]（图中各曲线数字表示各级分）

试样名称　乙丙嵌段共聚物

试样来源　三菱化学公司产品，分级是在叔丁醇-四氢化萘混合溶剂中于160℃进行的；测试方法　将试样在200℃熔融3min后，以10℃·min⁻¹降温到50℃，再以10℃·min⁻¹升温测定熔融DSC曲线

测试结果：

· DSC曲线的几个主要特征吸热峰是：120℃左右的聚乙烯（PE）的熔融吸热峰和160℃左右的聚丙烯（PP）的熔融吸热峰。对于级分8～11由于存在乙烯-丙烯无规共聚物（EPR）几乎不结晶。由玻璃化温度与乙烯含量的测定确定存在EPR。由此可见，此种乙丙嵌段共聚物，实际上是由PP、EPR、PE 3种成分组成的聚合物合金。

二、聚苯乙烯、聚氯乙烯以及丁苯共聚物、聚异戊二烯等弹性体的热分析曲线

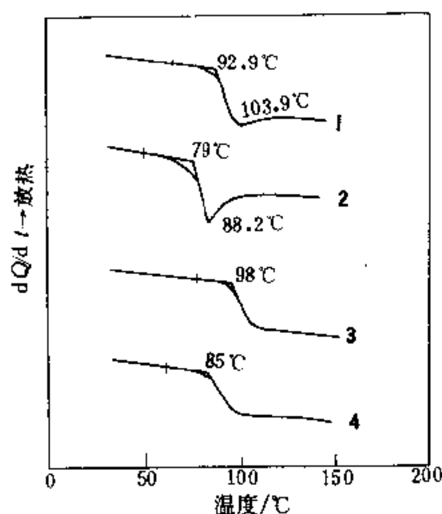


图 7-10　聚苯乙烯、抗冲聚苯乙烯热处理前后的DSC曲线[1]

试样名称　1—聚苯乙烯，PS；2—抗冲聚苯乙烯，Impact PS；3—经150℃热处理后急剧冷却的聚苯乙烯；4—经150℃热处理后急剧冷却的抗冲聚苯乙烯

按 JIS K 7121 测定

试样量　聚苯乙烯 10.18 mg；抗冲聚苯乙烯 10.02 mg

测试结果：

· 抗冲聚苯乙烯的 T_g 比聚苯乙烯低约14℃。

· 经热处理后，T_g 各自升高（5～6)℃。

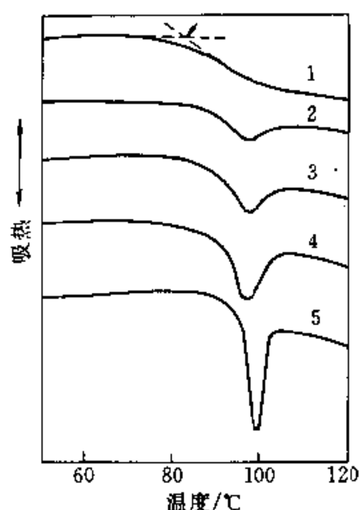


图 7-11　无规聚苯乙烯的热焓松弛[5]

1—未处理的原始试样；2～5—在70℃处理不同时间的试样（2—20min；3—1h；4—2h；5—18h）

试样名称　无规聚苯乙烯，相对分子质量 1×10^5

测试方法　将5mg试样以5℃·min⁻¹升温测定DSC曲线。为消除热历史的影响，将试样在130℃恒温5min，再以10℃·min⁻¹冷却到室温，而后升温到70℃热处理不同时间。

测试结果：

· 未经处理的无规聚苯乙烯原始试样的DSC曲线，在玻璃化转变时呈现向吸热方向的转折。在略低于 T_g 的温度处理后，则DSC曲线出现小吸热峰，且吸热峰随热处理时间的延长而增大，这是无规聚苯乙烯在热处理过程发生热焓松弛的结果。

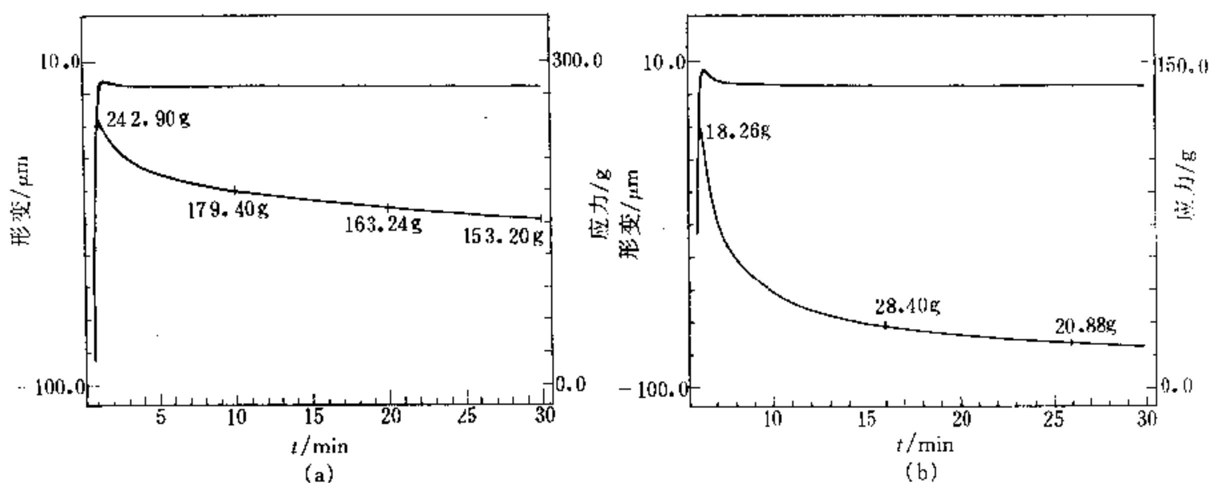


图 7-12　聚氯乙烯在室温（a）和 58℃（b）的应力松弛曲线[3]

试样名称　聚氯乙烯（PVC）膜；试样尺寸　15.200 mm；拉伸　0.15 mm

测试结果：

· 将试样拉伸 1%，测定了聚氯乙烯在室温和 58℃时的应力松弛。

· 与室温的测定结果相比，松弛更快。

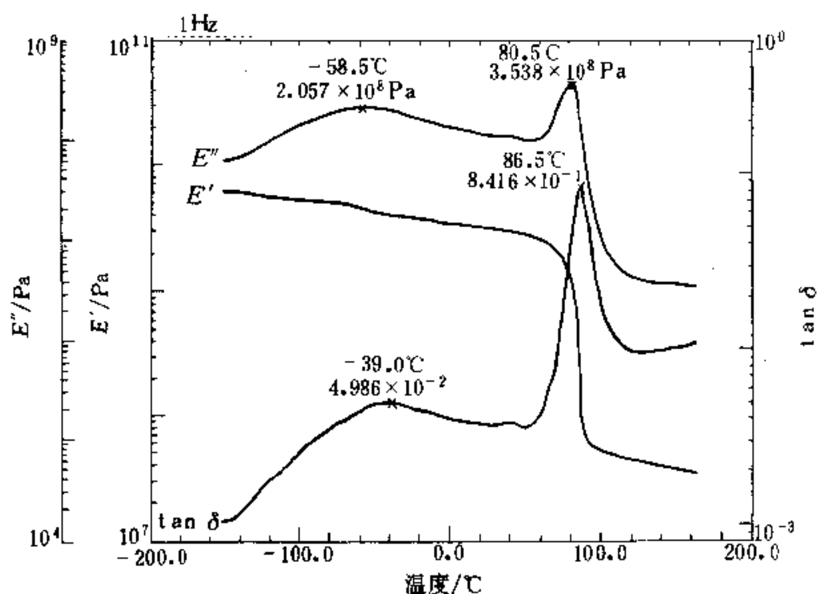


图 7-13　聚氯乙烯的 DMA 曲线[9]

试样名称　聚氯乙烯，Poly (Vinyl Chloride)，PVC；商品名　信越 PVC；化学结构式 $\left(CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\right)_n$

试样热历史　190℃压膜，放置冷却到室温；

试样尺寸　20.00 mm × 12.00 mm × 1.20 mm；

升温速率　2 K·min^{-1}；气氛　氮气；测量温度范围（—150 ~ 160）℃；仪器　精工 SDM5500 流变仪，DMS100 粘弹谱仪；形变方式　弯曲式；测量频率❶ 0.5，1，2，5，10 Hz。

❶ 这里节选的是频率为 1Hz 的数据。

测试结果：

tanδ 损耗温度与活化能

损　耗	损耗峰温/℃	E_a /kJ·mol^{-1}	备　注
α	86.5	804	玻璃化转变
β	-39.0	101	局部转变

DSC 数据：T_g 82.6℃，DSC　10 K·min^{-1}。

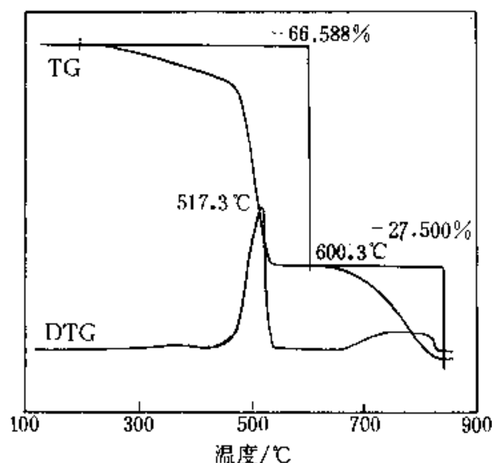


图 7-14　丁苯橡胶中炭黑含量的 TG 测定[1]

试样名称　丁苯橡胶，SBR；试样量　16.120 mg；升温速率　20℃·min^{-1}；测量温度范围　室温～900℃

测试结果：

- 橡胶在氮气中热分解后，在约 600℃切换成氧气，根据炭黑的燃烧减重确定其含量。
- 炭黑含量测定值 = 27.5%。

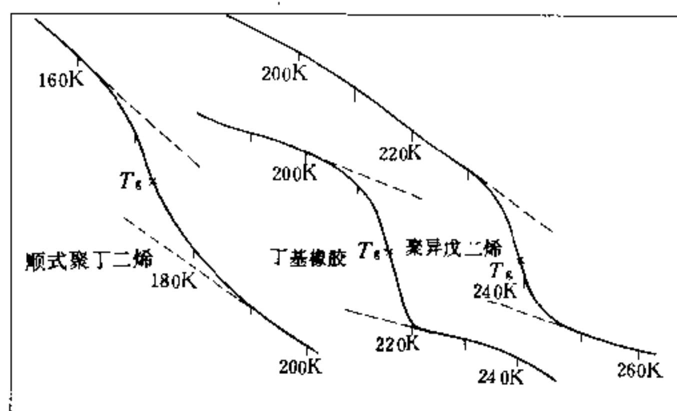


图 7-15　几种合成弹性体的玻璃化转变[10]

试样名称　聚异戊二烯，丁基橡胶，顺式-聚丁二烯

试样量　聚异戊二烯 60.7mg；聚丁二烯 68.6mg；丁基橡胶 76.3mg

试样容器　铝坩埚；升温速率　5℃·min^{-1}；灵敏度　100 μV 满量程；仪器　Setaram DSC 101。

测试结果：

- 按中点法，由曲线所确定的玻璃化转变温度 T_g 为：聚异戊二烯 -37℃；聚丁二烯 -104℃；丁基橡胶 -61℃。

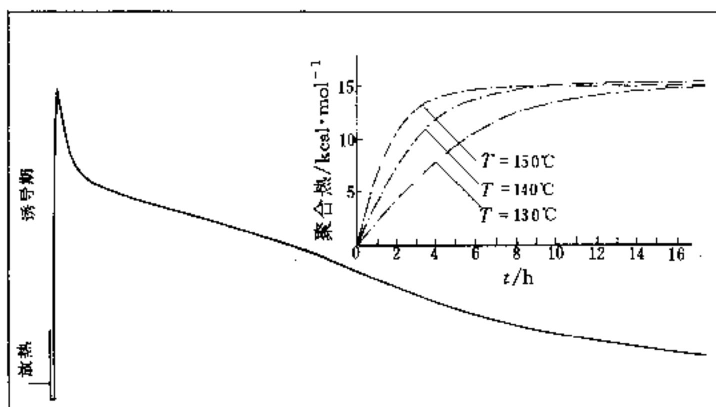


图 7-16　苯乙烯-丁二烯聚合反应热的测定[10]

试样名称　苯乙烯 + 7%丁二烯；试样量　106.6 mg；试样容器　密封铝坩埚；加热方式　恒温 130，140，150℃；灵敏度　100 uV 满量程；仪器　Setaram DSC111

测试结果：

- 在最初的10 min聚合反应剧烈。
- 聚合的持续时间是：130℃ 20 h；140℃ 14 h；150℃ 9 h。
- 聚合反应热等于 62.8 kJ 每摩尔苯乙烯。

[备注]

将试样坩埚和相同的空坩埚直接放到恒温在 130，140 或 150℃的 DSC 池上。聚合热 1 $kcal \cdot mol^{-1} = 4.22 kJ \cdot mol^{-1}$。

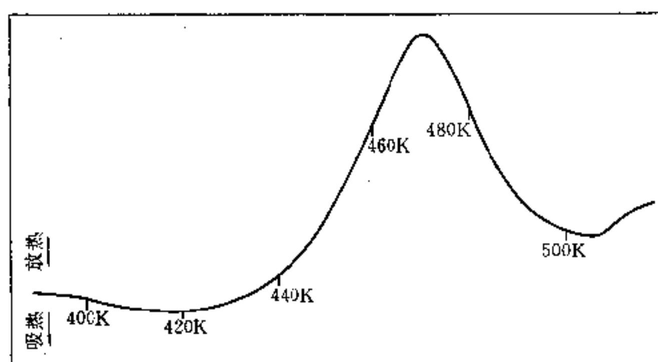


图 7-17　聚异戊二烯-硫黄胶料硫化反应热的测定[10]

试样名称　加有 2%硫黄的聚异戊二烯胶料；试样量　94.2 mg；试样容器　密封不锈钢坩埚；气氛　氩气；升温速率　5℃·min^{-1}；灵敏度　100 uV 满量程；仪器　Setaram DSC 111

测试结果：

- 硫化反应在（145～240）℃呈放热效应。
- 反应热等于每克试样13.8J。

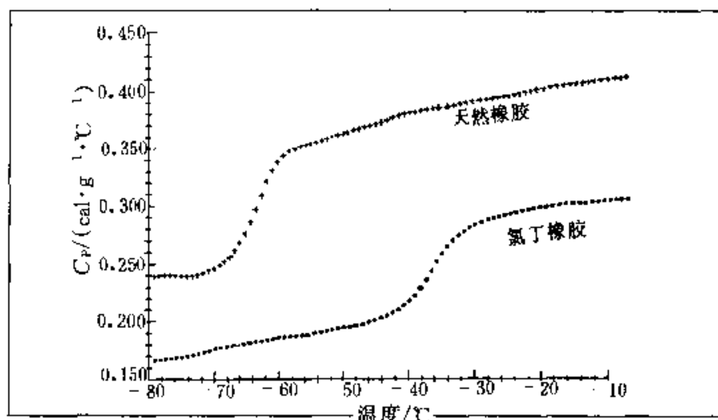


图 7-18　弹性体的比热容[10]

试样名称　天然橡胶、氯丁橡胶

试样量　天然橡胶　156.7 mg，氯丁橡胶　230.8 mg；试样容器　铝坩埚；升温速率　5℃·min^{-1}；灵敏度　50 μV 满量程；仪器　Setaram DSC 111

测试结果：

· 玻璃化转变前后的比热容（J·g^{-1}℃$^{-1}$）如下：

橡　胶	T_g转变前	T_g转变后
天然橡胶	1.004	1.506
氯丁橡胶	0.795	1.255

玻璃化转变前后比热容的变化，天然橡胶是 0.502 J·g^{-1}℃$^{-1}$；氯丁橡胶是 0.460 J·g^{-1}·℃$^{-1}$。（1cal·g^{-1}·℃$^{-1}$ = 4.22 J·g^{-1}·℃$^{-1}$）

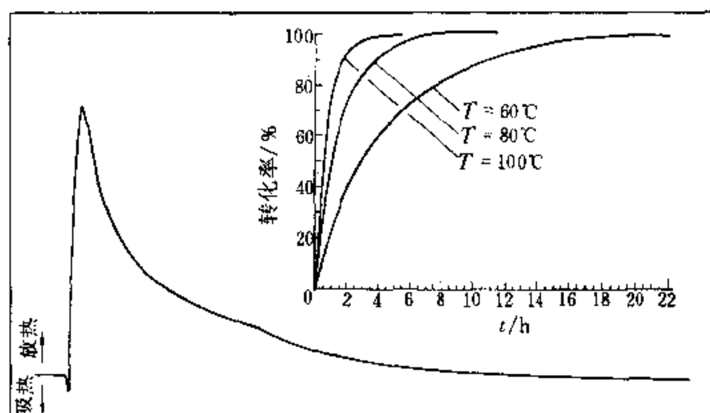


图 7-19　聚氨酯（多元醇 + 聚异氰酸酯）聚合热的测定[10]

试样名称　聚异氰酸酯，Polyisocyanate；多元醇，Polyol

试样量（mg）　聚异氰酸酯 264，多元醇 292；试样容器　带金属隔膜的混合池；加热方式　恒温 80℃；灵敏度 1mV；仪器　Setaram heat flow Calorimeter C80

测试结果：

· 两组分混合后迅速开始聚合，反应的持续时间与温度有关：60℃ 20 h；80℃ 10 h；100℃ 5 h。

· 聚合热等于334.7J每克聚异氰酸酯。

· 由测得的放热曲线可绘制出由单体转变成聚合物的转化率（%）与时间关系的曲线。

［备注］

起初两种反应物分开置于 80℃的量热计中，各自是稳定的。打破隔膜，手工旋转搅拌器使反应物混合。

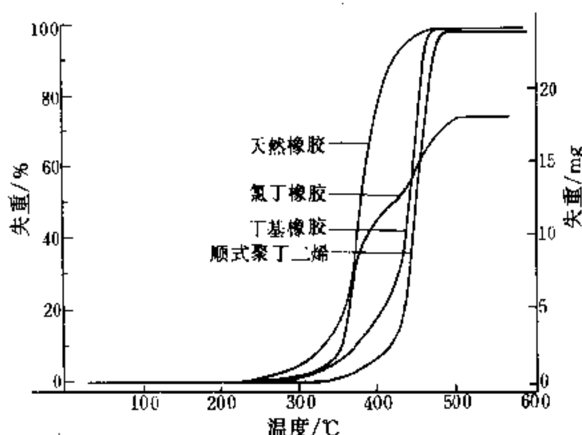


图 7-20 几种弹性体的热稳定性[10]

试样名称 天然橡胶，顺式聚丁二烯，氯丁橡胶，丁基橡胶

试样量 24.7mg；试样容器 石英坩埚；气氛 氮气；升温速率 10℃·min^{-1}；灵敏度 25 mg 满量程；仪器 Setaram thermoanalyzer G70

测试结果：

· 顺式聚丁二烯最耐热（300℃开始分解），其次是丁基橡胶（290℃分解）。所试的另两种弹性体分解温度相近，天然橡胶是 215℃，氯丁橡胶是 207℃。

· 氯丁橡胶的分解速率比天然橡胶低。

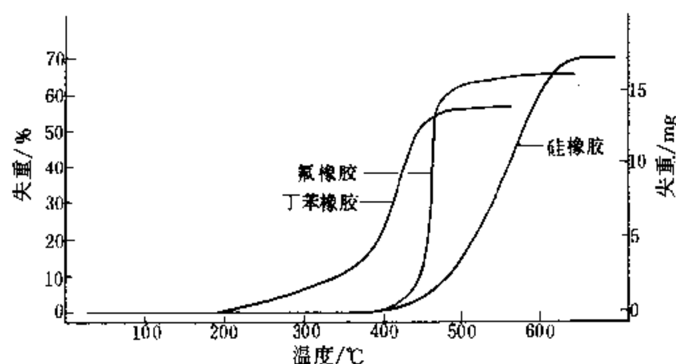


图 7-21 弹性体粘合胶的热稳定性[10]

试样名称 丁苯橡胶 Perbunan，氟橡胶 Viton，硅橡胶 Silicon

试样量 24.7mg；试样容器 石英坩埚；气氛 氮气；升温速率 10℃·min^{-1}；灵敏度 25 mg 满量程；记录纸行速 2.5 mm·min^{-1}；仪器 Setaram thermoanalyzer G70

测试结果：

· 这 3 种弹性体丁苯橡胶最不稳定，200℃开始分解（失重为 54%）。

· 氟橡胶和硅橡胶分别是在375℃和 345℃开始分解。硅橡胶比氟橡胶的分解速度更低。

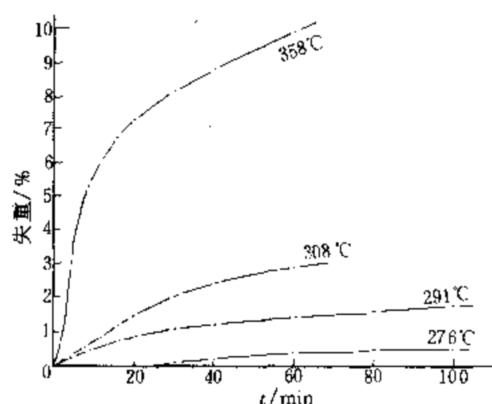


图 7-22　聚丁二烯的恒温稳定性[10]

试样名称　顺式聚丁二烯，cis-Polybutadiene；试样量　24.5 mg；试样容器　石英坩埚；气氛　氮气；加热方式　恒温 276，291，308，358℃；灵敏度　25 mg 满量程；仪器　Setaram thermoanalyzer G70

测试结果：

・失重速率随温度而明显改变，不同温度下在 20，60 min 时的失重率如下表：

温度/℃	失重率 w/%	
	20 min	60 min
276	—	0.38
291	0.85	1.40
308	1.38	2.85
358	7.15	9.76

・由实验数据可计算裂解动力学参数，和外推在较低温度下长时间的反应。

三、环氧树脂、聚缩醛、聚丙烯腈、聚酰胺、聚酯及棉纱的热分析曲线

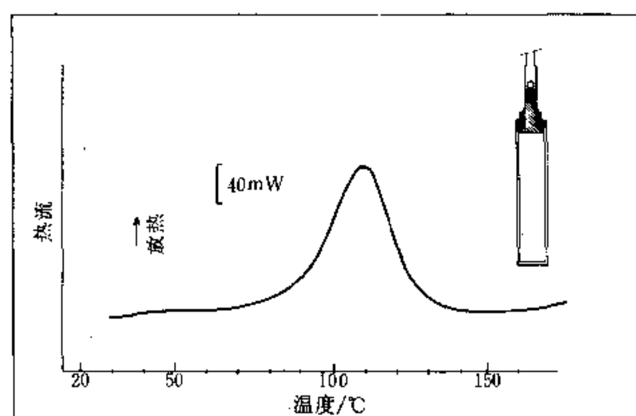


图 7-23　环氧树脂聚合热的 DSC 测定[11]

试样名称　环氧树脂 + 固化剂；试样量　3.895g；试样容器　标准容器（将一玻璃管置于容器中，以便于清洗容器）；升温速率　0.5 $K \cdot min^{-1}$；仪器　Setaram C80

测试结果：

・所试环氧树脂的交联固化反应出现在 50℃到 150℃。由放热效应积分测得的聚合(交联反应)热等于142.7$J \cdot g^{-1}$。

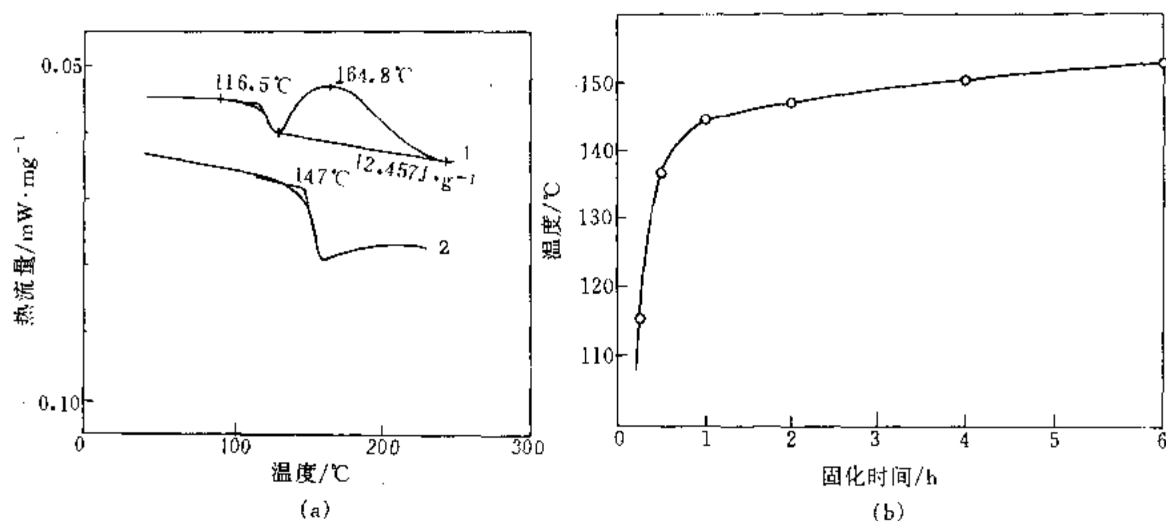


图 7-24 环氧树脂的玻璃化转变温度 (a) 及其与固化时间的关系 (b)[1]

试样名称 环氧树脂，Epoxy；试样量 1—19.80 mg；2—18.70 mg

测试结果：

· 测定了不同固化时间环氧树脂的玻璃化转变温度：试样 1 是在 130℃固化 30 min；试样 2 130℃120 min。

· 试样 1 观察到未固化部分固化反应的放热峰。

· 由测定的玻璃化转变温度可推测树脂的固化程度。

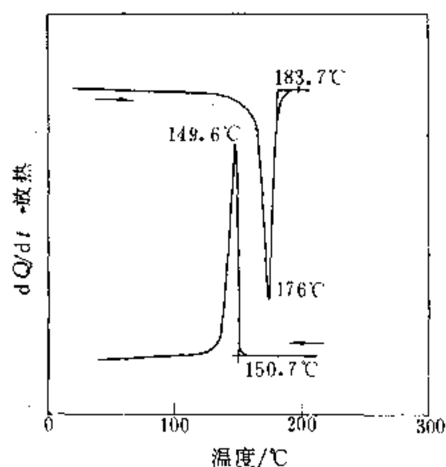


图 7-25 聚缩醛熔融与结晶的 DSC 曲线[1]

试样名称 聚缩醛，Polyacetal

按 JIS K7121 测定。试样量 8.964mg；升、降温速率 10℃·min^{-1}；测量温度范围 室温～300℃

测试结果：

· T_{pm} 176.0℃，T_{em} 183.7℃；T_{ic} 150.7℃；T_{pc} 149.6℃。

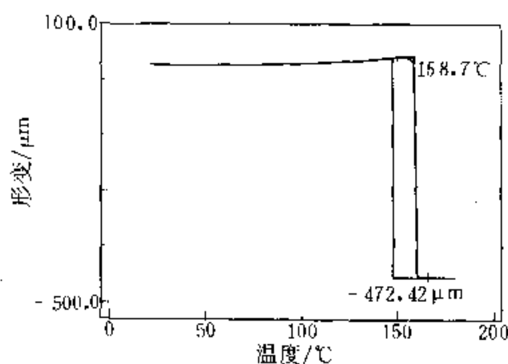


图 7-26 聚甲醛的 TMA 曲线[3]

试样名称 聚甲醛，Polyoxymethylene，POM；试样尺寸 0.468 mm；负荷 50 g；升温速率 5℃·min^{-1}；测量温度范围 室温～300℃

测试结果：

· POM熔融，产生针入。针长为 1mm，因此仅适于厚度为 1mm 以下的试样（对于厚度在 1mm 以上的试样，参见 JIS K 7206 有关维卡软化温度测定方法）。

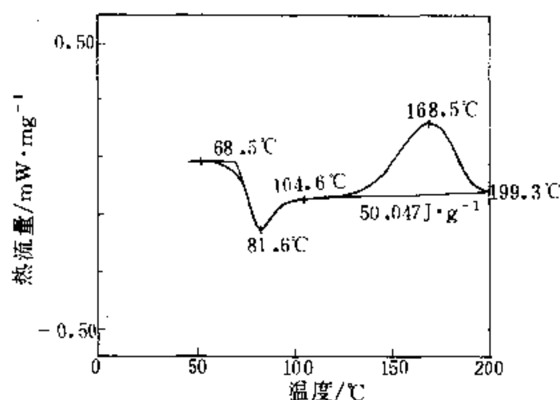


图 7-27 酚醛树脂缩合反应的 DSC 测定[1]

试样名称 酚醛树脂，Phenolic resin；试样量 3.440 mg；升温速率 10℃·min⁻¹；测量温度范围 室温～250℃；试样容器 为测量缩合反应热，防止水的蒸发吸热，须采用耐压密封的试样容器

测试结果：

・在104.6到199.3℃的温度范围观察到缩合反应的放热效应50.047J·g⁻¹，其峰温为168.5℃。

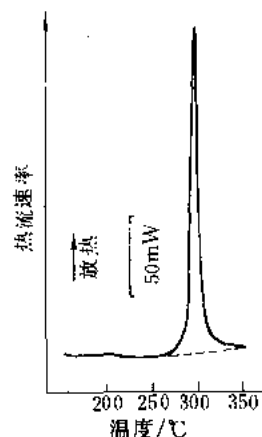


图 7-28 聚丙烯腈的热分解[12]

试样名称 聚丙烯腈；试样量 20.47 mg；试样容器 密封不锈钢坩埚（镍O型圈）；升温速率 10 K·min⁻¹；气氛氩气；仪器 Setaram DSC111

测试结果：

・聚丙烯在260℃开始分解，297℃呈现极大，相应的分解热等于648.5 kJ·g⁻¹。

・由分解放热曲线，利用 Freeman-Carroll 方法，求得的动力学参数是：反应级数＝0.9，E_a＝410 kJ·mol⁻¹。

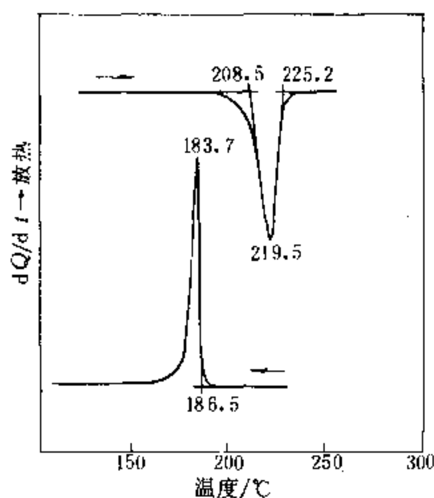


图 7-29 聚酰胺熔融与结晶的 DSC 曲线[1]

试样名称 聚酰胺，Polyamide

按日本工业标准 JIS K7121 测定。试样量 8.890 mg；升、降温速率 10℃·min⁻¹；测量温度范围 室温～300℃

测试结果：

・经JIS K7121标准状态调节后测定熔融温度和结晶温度，其结果：T_{im}＝208.4℃，T_{pm}＝219.5℃，T_{em}＝225.2℃；T_{ic}＝186.5℃，T_{pc}＝183.7℃。

・ΔH_m＝22.66J·g⁻¹，ΔH_c＝23.39J·g⁻¹。

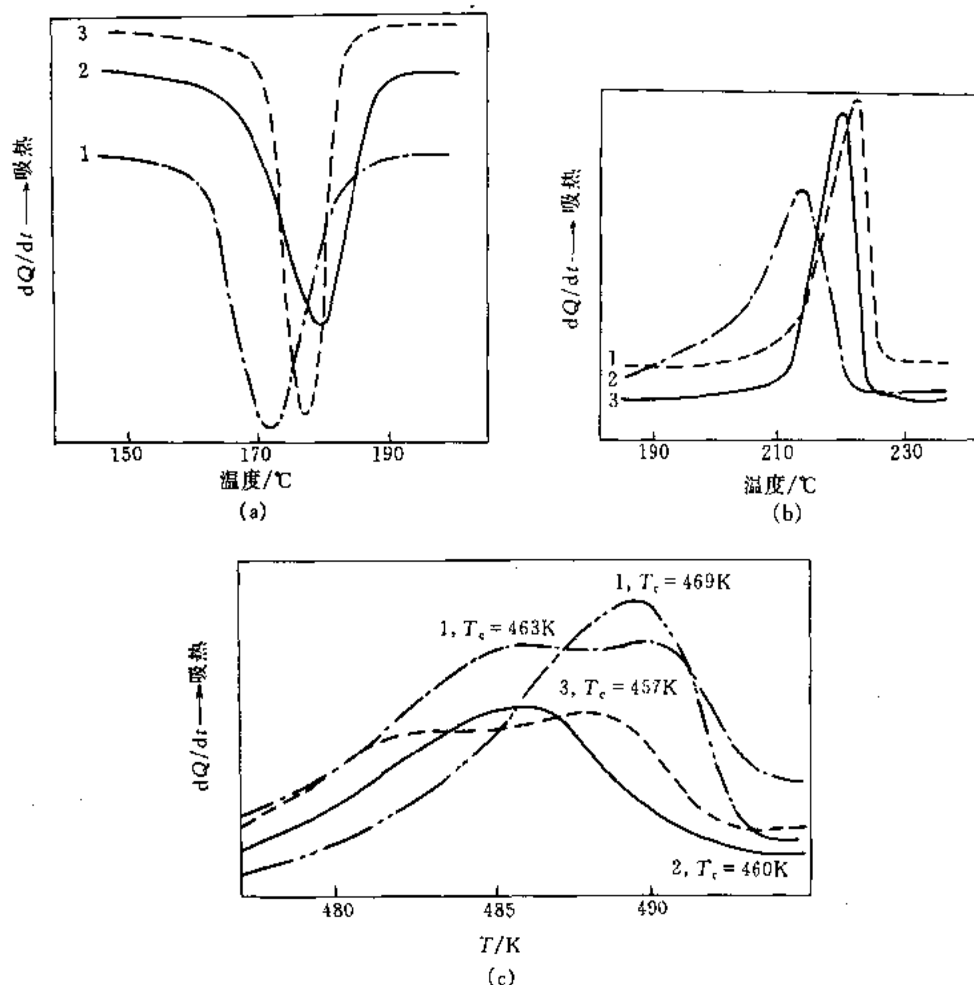


图 7-30 浇铸尼龙 6（试样 1）、氧化镧和氧化钇填充浇铸尼龙 6（试样 2 和 3）结晶（a）、熔融（b）和由过冷熔体等温结晶后熔融（c）的 DSC 曲线[13]

试样名称 浇铸尼龙 6

试样来源 浇铸尼龙 6 以及用氧化镧和氧化钇填充的浇铸尼龙 6 由本实验室制备。升降温速率 10℃·min^{-1}；气氛 N_2；仪器 Perkin Elmer DSC-7

测试结果：

· 由氧化镧和氧化钇填充的浇铸尼龙 6 的熔融温度分别降低 9℃和 2℃。

· 由于氧化镧和氧化钇的存在使浇铸尼龙 6 的结晶放热峰位分别降低 5℃和 8℃。

· 浇铸尼龙 6 的熔点随结晶温度的降低而降低。用氧化钇填充改性的试样出现了熔融双峰，但氧化镧填充试样呈单一峰。

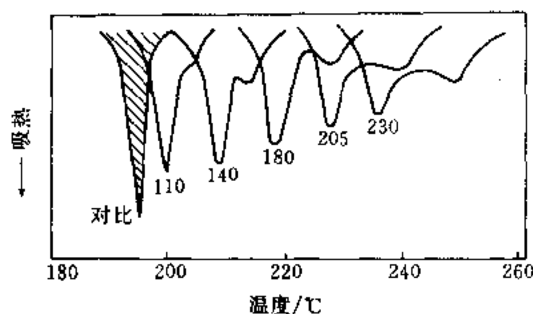


图 7-31 在不同温度加工的尼龙 66 的熔融 DSC 曲线[5]

（图中的数字表示热板温度（℃）；接触时间 0.3s）

试样名称　尼龙 66

实验条件　试样量 4mg；升温速率 10℃·min⁻¹。

测试结果：

・已知尼龙66的熔点为 260℃。当将尼龙 66 进行假塑性流动加工时（加工温度如图所示），则由 DSC 曲线观察到其熔点随加工温度而升高，并呈现二重峰，峰高有所降低。这说明经热处理后试样的结晶程度提高并存在两种完善程度不同的晶体结构。这用 X-射线衍射法是很难检测的。

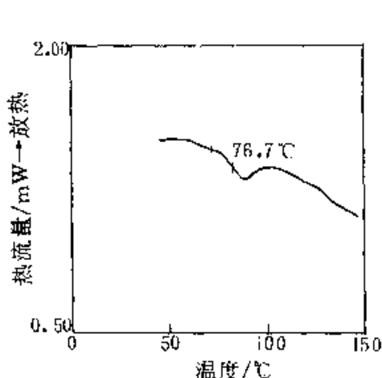


图 7-32　聚酯薄膜的 DSC 曲线[1]

试样名称　聚酯（PET）薄膜；试样量　9.500mg；升温速率　20℃·min⁻¹；测量温度范围　室温～150℃

测试结果：

・PET膜是高度结晶的，很难测出其玻璃化转变，可采用高灵敏度的 DSC 来测定，其结果如图所示。

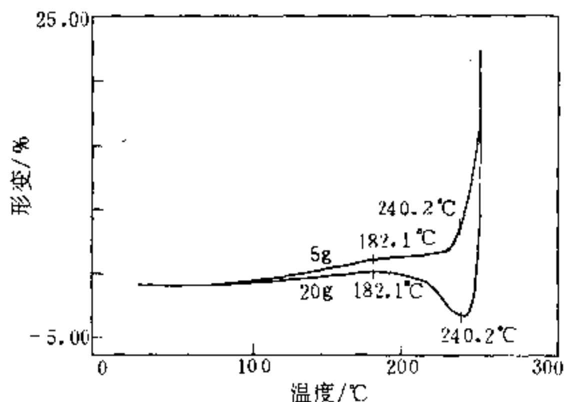


图 7-33　PET 膜不同拉伸负荷的 TMA 曲线[3]

试样名称　聚酯（PET）膜；试样尺寸　15.030 mm；恒定负荷　5，20 g；升温速率　10℃·min⁻¹；测量温度范围室温～300℃

测试结果：

・5g 负荷时，在 182℃附近观察到收缩，250℃时熔融拉断。

・20 g负荷则观察不到收缩。

・在100℃以前，膨胀量相同，与负荷无关。

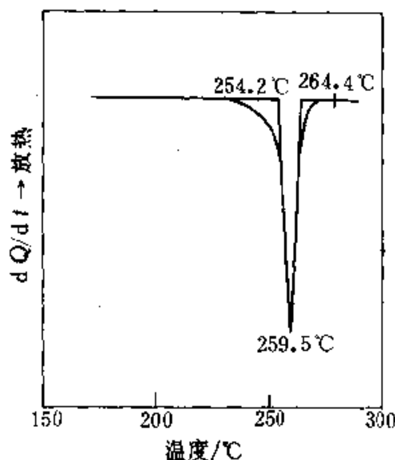


图 7-34　聚酯纤维熔融的 DSC 曲线[3]

试样名称　聚酯（PET）纤维

按 JIS K 7121 测定。试样量　9.940 mg；升温速率 10℃·min⁻¹；测量温度范围　室温～300℃

测试结果：

・T_{im} = 254.2℃，T_{pm} = 259.5℃，T_{em} = 264.4℃。

・ΔH = 49.75J·g⁻¹

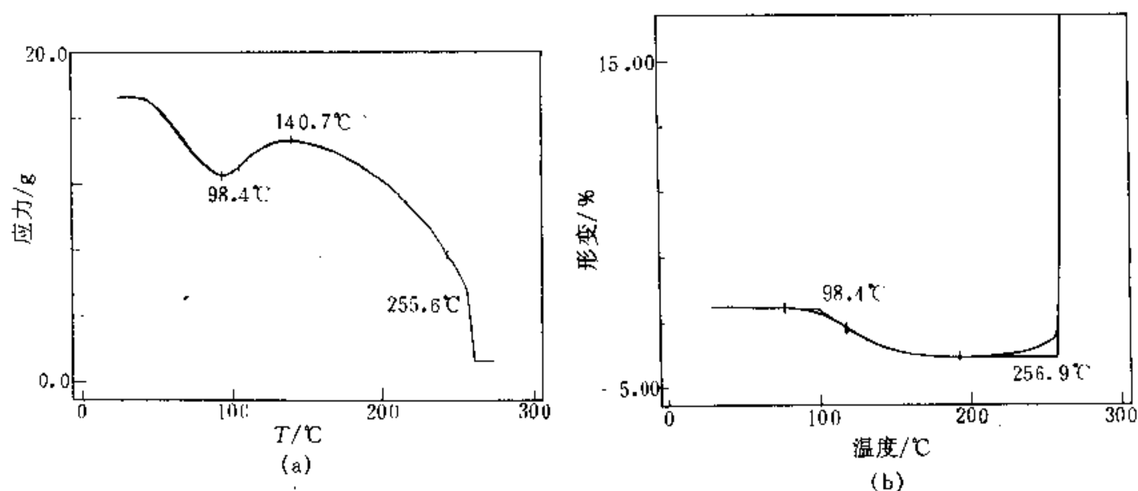


图 7-35 PET纤维热应力曲线（a）和温度-形变曲线（b）[3]

试样名称 聚酯（PET）纤维；试样尺寸 15.250 mm；升温速率 10℃·min⁻¹；测量温度范围 室温～300℃

测试结果：

- 纤维从98℃开始收缩，观察到应力的上升。
- 约在257℃熔融。

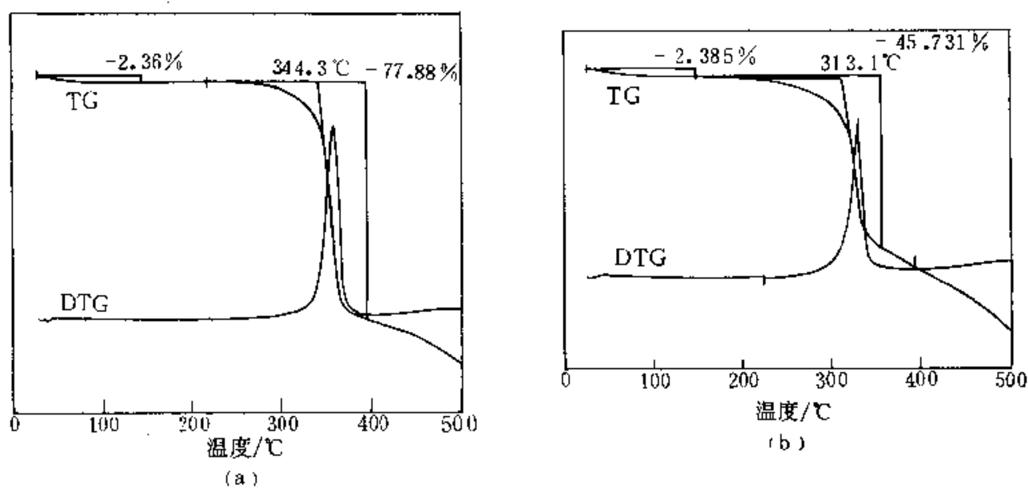


图 7-36 棉纱（a）与阻燃棉纱（b）的TG曲线[1]

试样名称 棉纱，Cotton；阻燃棉纱

试样量 （a）棉纱 2.500 mg，（b）阻燃棉纱 2.600 mg；升温速率 10℃·min⁻¹；空气流速 30 mL·min⁻¹；测量温度范围 室温～500℃

测试结果：

- 阻燃棉纱的阻燃效果表现在：①氧化分解速度降低；②残余量增加。

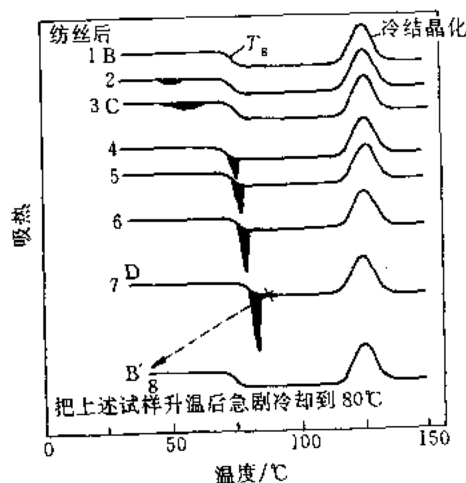


图 7-37 放置不同时间未拉伸 PET 的 DSC 曲线[5]

1—新纺丝；2—放置 2d 后的试样；3—放置 28d；

4—放置 196d；5—放置 3 年 2 个月；

6—放置 4 年 11 个月；7—放置 15 年 8 个月；

8—把上述试样升温后急剧冷却到 80℃

试样名称 聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）丝

试样性状 未拉伸的非晶态 PET 丝，$M_r \approx 6\times10^4$，密度 1.3408（在 20℃，相对湿度 65% 的条件下放置不同时间，最长达 16 年）；试样量 4mg；升温速率 10℃·min^{-1}

测试结果：

・对于新纺的丝（试样 B）的 DSC 曲线，可观察到向吸热方向转折的玻璃化转变 T_g 和冷结晶的放热峰。放置 2d 后，在低于 T_g 的温度出现微小的吸热峰。随放置时间的增长，吸热峰变大（C）。经 200d 后这个峰与本来曲线 B 的 T_g 重叠合为一体。继续放置则这个合为一体的峰移向高温，并愈加尖锐。放置 16 年后测得的 DSC 曲线形如曲线 D。另一方面，在这 16 年的放置过程 DSC 曲线的冷结晶峰几乎不变。这说明在室温放置过程试样几乎未结晶，仍保持非晶态。但密度有所改变。D 的密度为 1.3430g·cm^{-3}，初期密度是 1.340g·cm^{-3}，非晶结构变得致密。把放置 16 年后的试样，用 DSC 升温到 80℃（曲线 D * 号处），然后以 -40℃·min^{-1}快速冷却。由这个冷却试样 DSC 曲线的玻璃化转变（曲线 B′）和测得的密度值（1.3408），与新纺的丝完全一样，说明又回复到 16 年前的原来状态。

・上述实验事实可从热焓松弛和体积松弛得到解释。

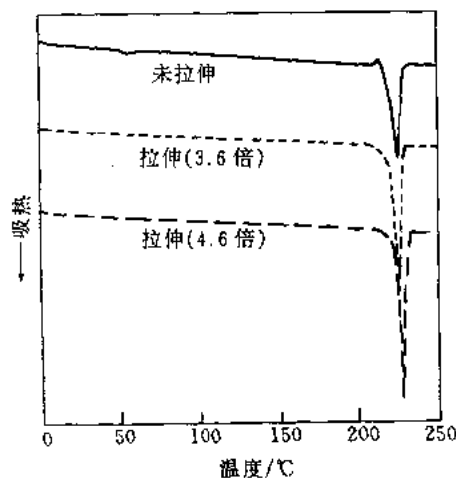


图 7-38 PBT 拉伸膜的 DSC 曲线[5]

试样名称 聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）

升温速率 20℃·min^{-1}；试样量 9.2mg；仪器 Perkin-Elmer7 型差示扫描量热计。

测试结果：

・未拉伸膜的玻璃化转变温度 T_g 为 55℃，熔融温度 T_m225℃，T_m 和结晶度随拉伸倍数而升高。

・由 DSC 曲线的吸热峰面积可求出熔融焓 ΔH，采用文献值 ΔH_0（140J·g^{-1}）可计算出试样的结晶度。未拉伸和拉伸 3.6 倍、4.6 倍 PBT 试样的结晶度分别是 35.3%，42.3%，44.0%。

第二节 特种高分子（聚四氟乙烯、聚芳酯、聚苯硫醚、聚砜、聚酰亚胺、聚醚醚酮以及导电聚合物）的热分析曲线

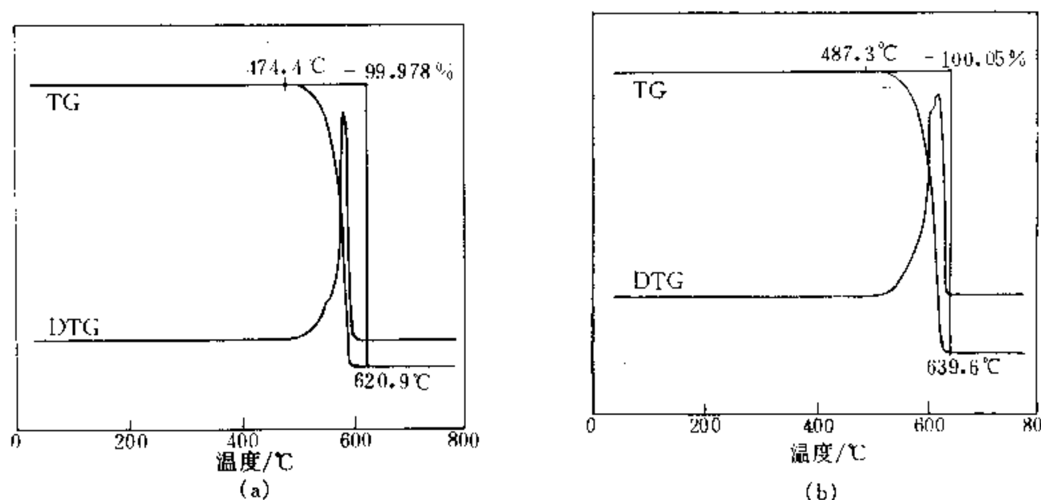


图 7-39 聚四氟乙烯在空气（a）和氩气（b）中的 TG 曲线[1]

试样名称 聚四氟乙烯，Teflon $\leftarrow CF_2—CF_2 \rightarrow_n$；试样量（a）24.470 mg，（b）21.260mg；升温速率 10℃·min⁻¹；空气流速 40 ml·min⁻¹；测量温度范围 室温～800℃

测试结果：

· 热氧化分解的温度见 TG 曲线。

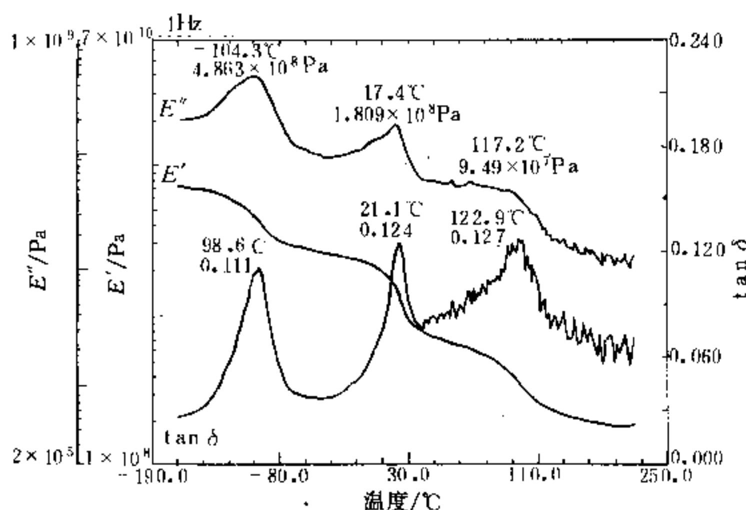


图 7-40 聚四氟乙烯的 DMA 曲线[14]

试样热历史 商品试样直接测定；试样尺寸 20.00 mm×12.10 mm×0.93 mm；升温速率 2 K·min⁻¹；气氛 氮气；测量温度范围 —(165～220)℃；仪器 精工 SDM5500 流变仪，DMS100 粘弹谱仪；形变方式 弯曲式；测量频率 0.5，1，2，5，10 Hz（这里节选的是频率为 1Hz 的数据）

测试结果：

tanδ 损耗温度与活化能

损耗	损耗温度/℃	E_a /kJ·mol⁻¹	备 注
α	123	347	非晶部分的主转变
β	21	286	多晶型，在该温度范围观察到两种结晶转变
γ	-99	93	局部损耗

DSC 数据：T_{c_1} 22.3℃，T_{c_2} 31.1℃，ΔH_c 7.2J·g⁻¹；T_m 330.7℃，ΔH_m 37.4J·g⁻¹，DSC 10 K·min⁻¹。

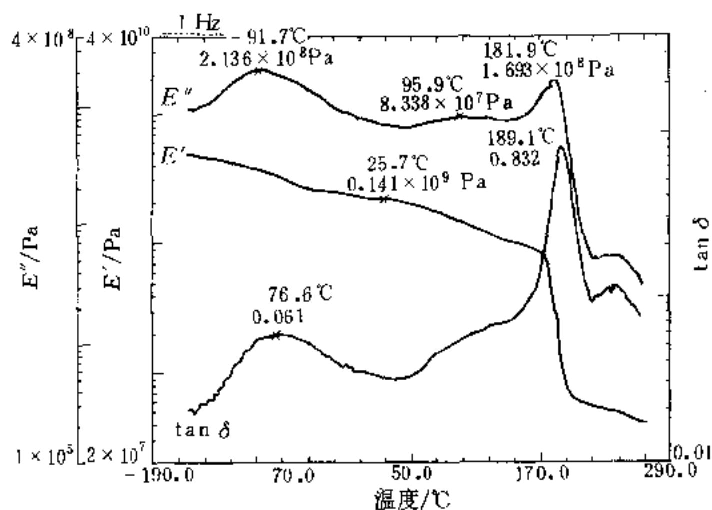
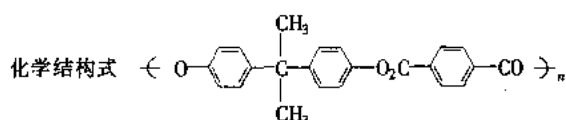


图 7-41 聚芳酯的 DMA 曲线[15]

试样名称 聚芳酯，Polyarylate，商品名 U-polymer

化学结构式 

试样热历史 250℃压膜，冰水中骤冷，室温真空干燥；试样尺寸 8.00 mm×10.10 mm×0.7 mm；升温速率 2K·min^{-1}；气氛 氮气；测量温度范围 (−165～260)℃；仪器 SDM5500 流变仪，DMS100 粘弹谱仪；形变方式 弯曲式；测量频率 1，2，5，10Hz（这里节选的是频率为 1 Hz 的数据）。

测试结果：

tanδ 损耗温度与活化能

损　耗	损耗温度/℃	E_a /kJ·mol^{-1}	备　注
α	189	581	玻璃化转变
β	95	—	
γ	−77	79	

DSC 数据：T_g182.6℃，ΔC_p0.175J·℃$^{-1}$·g^{-1}，DSC 10 K·min^{-1}。

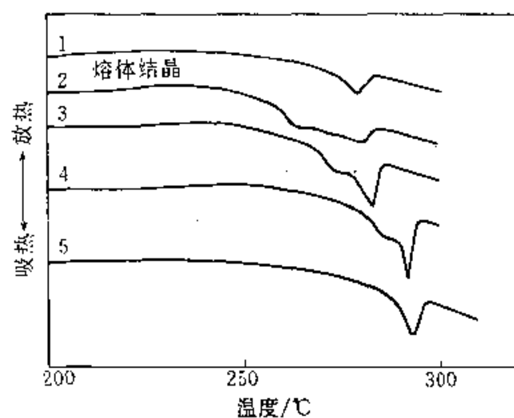
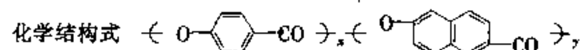


图 7-42 经不同温度热处理的一种聚芳酯液晶的 DSC 曲线[5]

试样名称 一种商品牌号为“贝克托拉 A950”的聚芳酯液晶

化学结构式 

试样量 约9.3mg；升温速率 10℃·min^{-1}；热处理温度 1—熔体结晶，2—240℃，3—250℃，4—260℃，5—270℃；热

处理时间 1h；仪器 Perkin-Elmer 7 型差示扫描量热计

测试结果：

· DSC曲线在（270～280）℃出现小的熔融峰，表明试样不是单一成分的聚芳酯液晶，还含有其他的液晶聚合物，且结晶程度较低，与聚乙烯之类高度结晶的聚合物明显不同。

· 将该试样在比284℃低几度到几十度的温度热处理 30min～1h，则熔融 DSC 曲线变得复杂。在 240℃这样较低的温度进行热处理，除通常的熔融峰外，在比热处理温度高 20℃左右处又出现（1～2）个峰，而且整个试样的结晶度、密度均提高。该峰随热处理温度而提高。经 260℃、270℃热处理，这个峰提高到 293℃。比通常的熔融温度高 10℃以上。这说明，原来的结晶是处于亚稳态。实际上贝克托拉结晶含有很多缺陷。试样经热处理，结晶进一步完善，或者说部分熔融-再结晶，使得原有结晶的非晶部分进行二次结晶重组。可见，这种试样在热力学上真正平衡的理想结晶的熔融温度，应处于更高的温度。

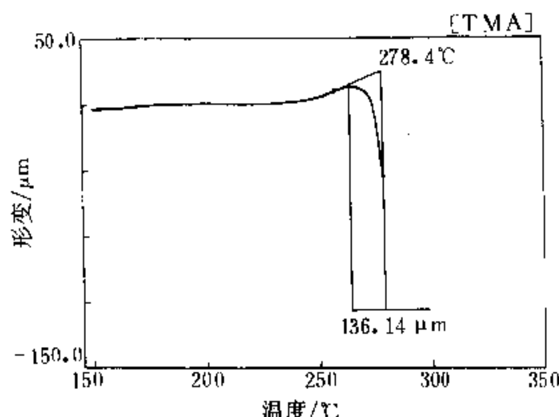


图 7-43 聚苯硫醚的 TMA 曲线[3]

试样名称 聚苯硫醚，PPS；试样尺寸 0.130 mm；负荷 50 g；升温速率 5℃·min⁻¹；测量温度范围 室温～300℃

测试结果：

· PPS的熔融温度见图。

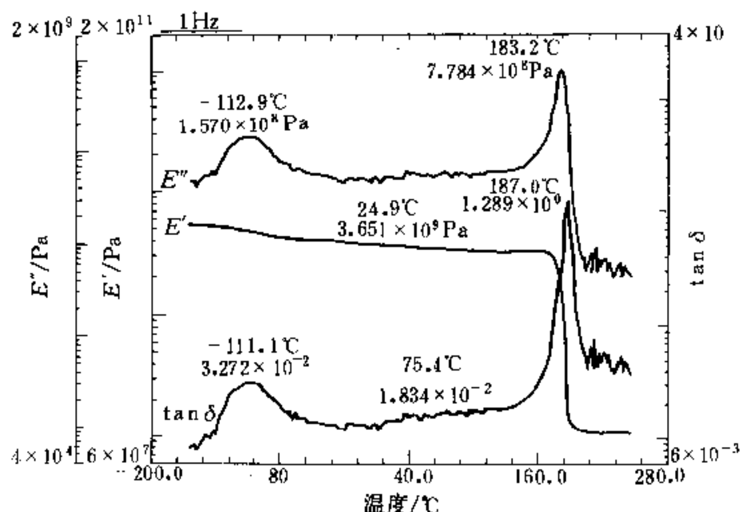
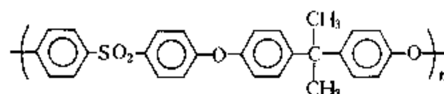


图 7-44 聚砜的 DMA 曲线[16]

试样名称 聚砜，Polysulfon；化学结构式 

试样热历史 260℃压膜，冰水中骤冷，室温真空干燥一周。

试样尺寸 20.00 mm×10.00 mm×1.310 mm；升温速率 2 K·min⁻¹；气氛 氮气；测量温度范围（−165～250）℃；仪器 精工 SDM5500 流变仪，精工 DMS100 粘弹谱仪；形变方式 弯曲式；测量频率 0.5，1，2，5，10 Hz（这里节选频率 1 Hz 数据）。

测试结果：

tanδ 损耗温度与活化能

损　耗	损耗温度/℃	E_a/kJ·mol^{-1}	备　注
α	187	732	玻璃化转变
β	75		
γ	-111	44	

DSC 数据：T_g183.7℃，ΔC_p0.230 J·℃$^{-1}$·g^{-1}，DSC10 K·min^{-1}。

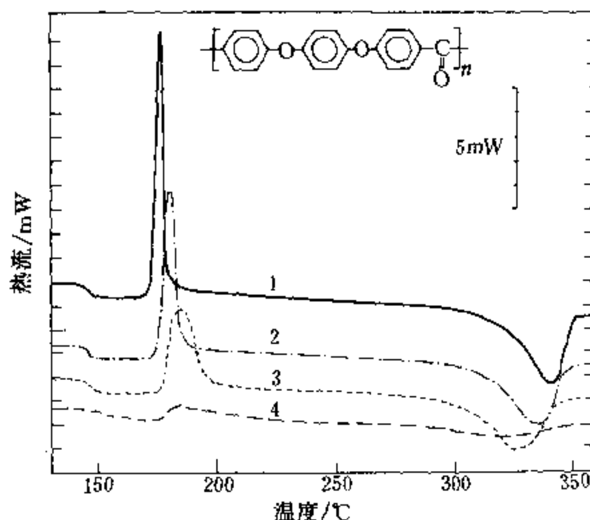


图 7-45　在不同气氛加热到 400℃保持不同时间后在液氮中淬火的 PEEK 试样的 DSC 曲线[17]

1—(——)在 N_2 气中 5 min；2—(—·—)在 N_2 气中 120 min；

3—(……)在空气中 30 min；4—(---)在空气中 120 min

试样名称　聚醚醚酮，Poly ether ether ketone（PEEK）；来源 ICI 公司（原始试样的结晶度为 27%）

试样量（7±0.001）mg；试样容器　敞开的铝坩埚；升温速率　10℃·min^{-1}；气氛　空气或氮气，流速 50 ml·min^{-1}

仪器　Du Pont 1090 热分析仪

测试结果：

· T_g145℃，结晶放热峰 175℃，340℃是结晶的熔化。

· 在400℃保持的时间越长，再结晶的量越低，尤其是在空气中加热。

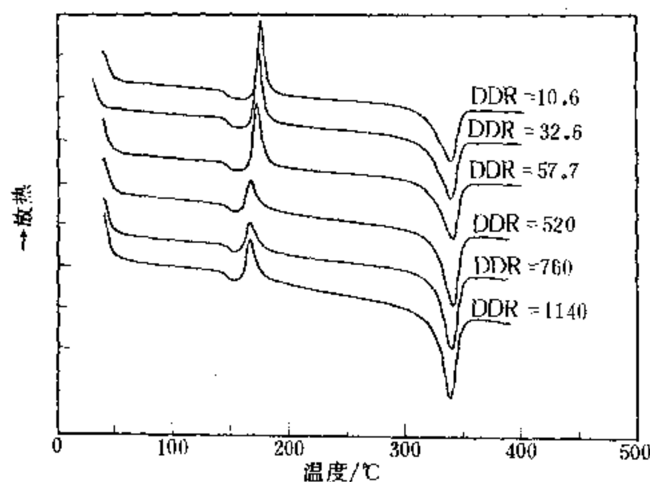


图 7-46　不同拉伸比（DDR）的 PEEK 纤维的 DSC 曲线[18]

试样名称、来源、结构式同图 7-45；升温速率　20℃·min^{-1}；仪器　Du Pont 9900 差示扫描量热计

测试结果：

・低收缩比，即低拉伸比时，纤维以非晶态为主，表现出明显的冷结晶放热。

[备注]

试样为熔融拉伸纤维。

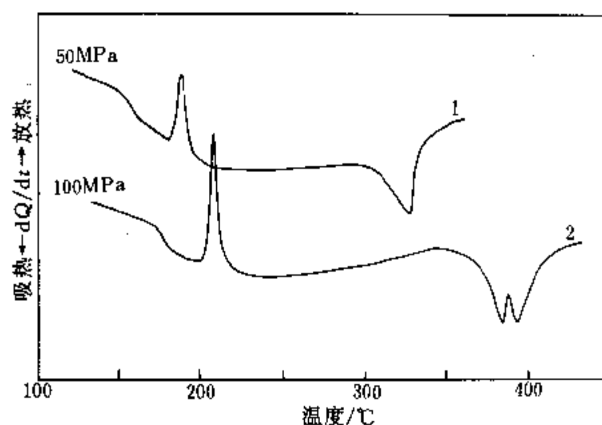


图 7-47 淬火 PEEK 试样在不同压力下的 DTA 曲线[19]

试样名称、来源、结构式同图 7-45；试样量 (8～10) mg；升温速率 10℃・min⁻¹

测试结果：

・淬火试样的玻璃化转变温度、冷结晶以及熔融温度均随压力升高（图 7-47 给出 50，100 MPa 的数据，其他从略）。

・100 MPa时产生熔融吸热双峰，认为分别是 PEEK 冷结晶晶体的熔融和高温时重构晶体的熔化。

[备注]

试样加热到 400℃，液氮淬火、室温干燥。

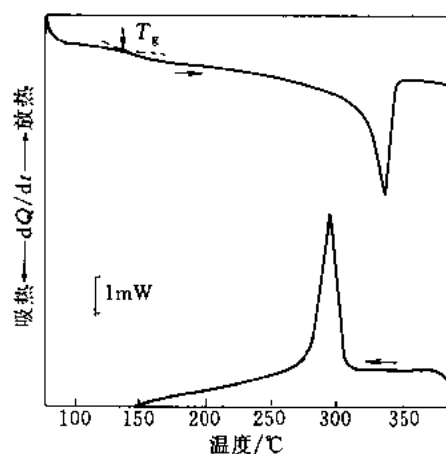


图 7-48 PEEK 的升降温 DSC 曲线[5]

试样名称 ICI 公司的聚醚醚酮（PEEK）

试样量 8.73mg；升降温速率 10℃・min⁻¹；仪器 Perkin-Elmer 7 型差示扫描量热计

测试结果：

・由DSC曲线在 257.6℃～353.6℃观察到玻璃化转变，外推始点 T_g 为 142℃。

・在257.6℃～353.6℃呈明显的熔融吸热，峰温 340℃。第 1 次升温时的熔化焓为 56.4J・g⁻¹，第 2 次升温时为 44.5 J・g⁻¹。

・降温过程在 (268.8～314.8)℃观察到结晶放热，峰温 297.8℃，结晶焓为 40.7J・g⁻¹。这说明在反复升降温过程结晶度有逐渐降低的趋势。

・不同厂家的产品，由于化学结构上的差异，它们的 T_g、T_m 有所不同，树脂的成型温度为 (360～430)℃，模具温

度 120℃以上，在 400℃的熔体粘度为（150～450）Pa·s。

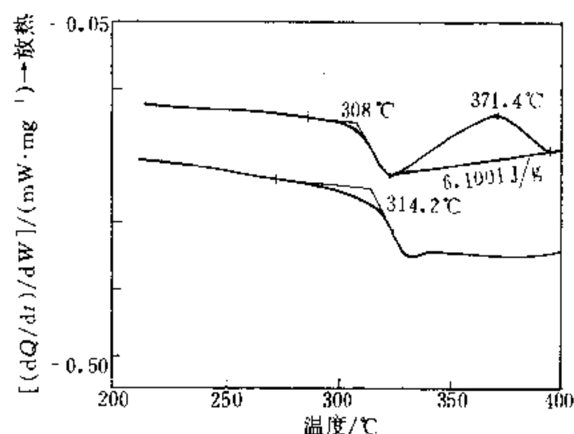


图 7-49 一种聚酰亚胺的 DSC 曲线[1]

试样名称 聚酰亚胺，Polyimide，PI；试样量 7.56 mg

测试结果：

- 此种聚酰亚胺原始试样的 T_g 为 308℃，在 371.4℃观察到未环化部分继续亚胺化的放热效应，6.1 J·g^{-1}。
- 第二次升温，T_g 变为 314.2℃，提高 6.2℃。

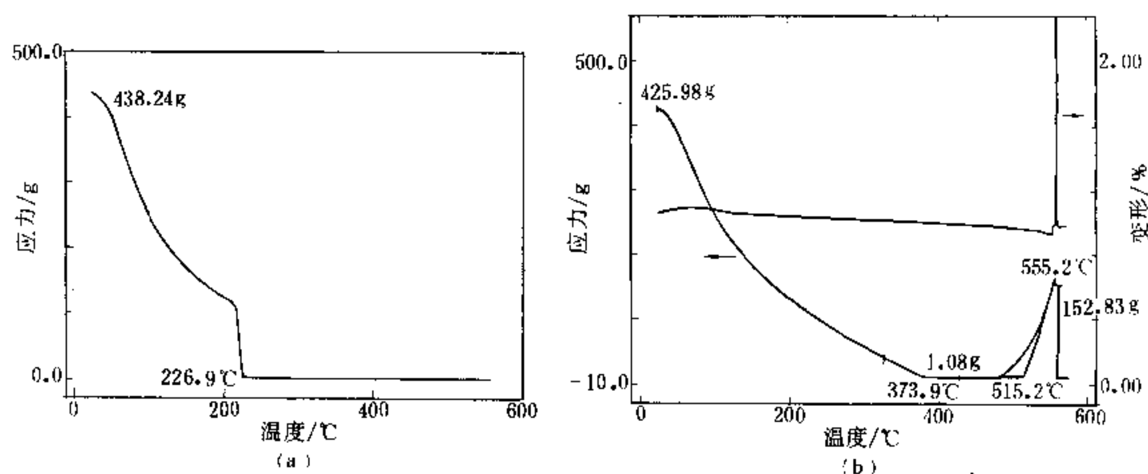


图 7-50 一种聚酰亚胺在氮气（a）、空气（b）中的热应力曲线[3]

试样名称 同图 7-49

试样尺寸 15.250 mm；加载方式 以 0.05 mm·min^{-1}的速率使其伸长 1%；升温速率 5℃·min^{-1}；测量温度范围 室温～600℃

测试结果：

- 试样伸长 1%，在氮气中升温到 600℃，使其分解；在 227℃应力几乎降到零。
- 在空气中，在 374℃应力降到只有 1.08 g，从 515℃再度升高，560℃断裂。应力的升高可能是又发生交联反应。

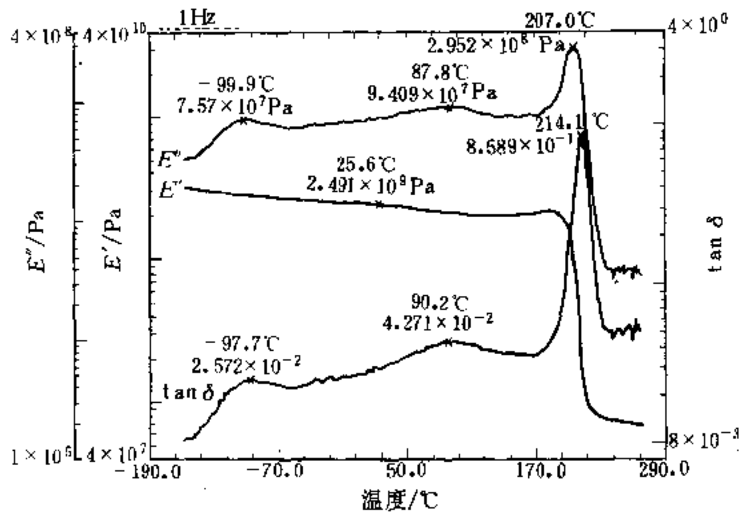
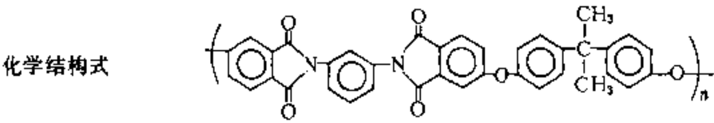


图 7-51 聚醚酰亚胺的 DMA 曲线[20]

试样名称 聚醚酰亚胺，Polyetherimide；商品名 ULTEM

化学结构式



试样热历史 280℃压膜，水中骤冷，室温真空干燥一周；试样尺寸 20.00 mm×10.00 mm×1.24 mm；升温速率 2 K·min^{-1}；气氛 氮气；测量温度范围（-165~270)℃；仪器 精工 SDM5500 流变仪，DMS100 粘弹谱仪；形变方式弯曲式；测量频率 1，2，5，10 Hz（这里节选的是频率为 1 Hz 的数据）。

测试结果：

tanδ 损耗峰温和活化能

损耗	损耗峰温/℃	E_a/kJ·mol^{-1}	备注
α	214	777	玻璃化转变
β	90	95	
γ	-98	44	

DSC 数据：T_g212.9℃，ΔC_p0.259J·℃$^{-1}$·g^{-1}，DSC10 K·min^{-1}。

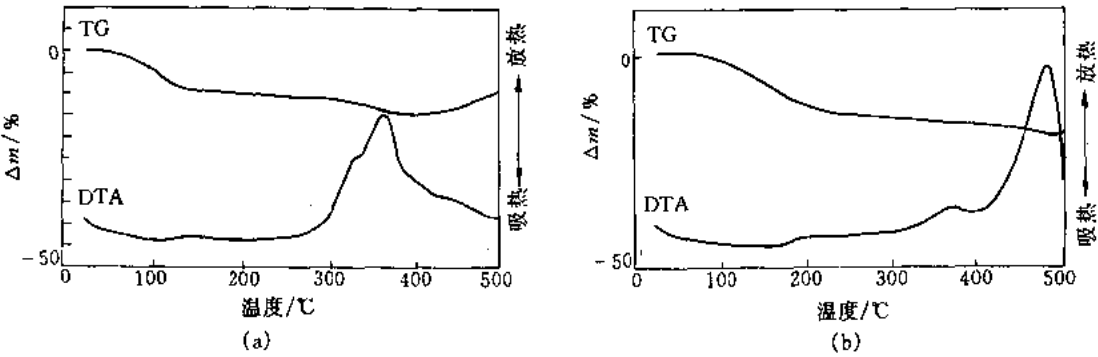


图 7-52 导电性聚合物的 TG-DTA 曲线[5]

试样名称　导电性聚合物厚膜材料；两种材料(a)、(b)均由苯酚树脂胶粘剂及铜粉所组成，固化条件：160℃，30min

测试结果：

·(a) TG-DTA曲线是在空气气氛下测定的，在室温～150℃树脂固化失重、吸热。270℃以上树脂分解，放热、失重。380℃以上铜粉氧化增重。

·(b) 在(60～230)℃观察到连续失重。这时固化膜所含溶剂及固化反应产物从膜中逸出。在高温焊接操作时应充分注意这一点。

第三节　其他高分子材料（聚氨酯、纤维素、聚合物含水体系以及几种共聚物、共混物、互穿聚合物网络等）的热分析曲线

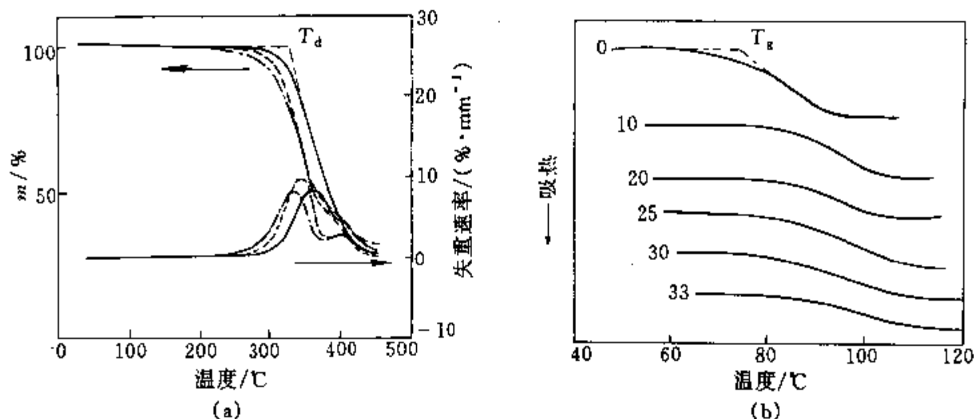


图 7-53　含蜜糖生物降解型聚氨酯 TG-DTG 曲线 (a) 和 DSC 曲线 (b)[5]

试样名称　生物降解型聚氨酯

升温速率　10℃·min⁻¹，气氛　N_2

蜜糖的质量分数　(a) 中—0%，…15%，—·—30%；(b) 中 0%～30%

测试结果：

·由分子链中含蜜糖结构的聚氨酯的 TG-DTG 曲线看出，是分两步分解的，DTG 曲线呈两个峰。当增加糖结构的含量，则分解温度 T_d 降低。这是由于将热不稳定的糖结构引入聚氨酯中而使其热稳定性降低。

·糖类分子具有僵硬的环状结构，因而将其引入聚氨酯分子链中，会使玻璃化温度升高。随其量的增加，玻璃化温度 T_g 在 (75～90)℃范围内不断升高。在室温，这类聚氨酯是处于玻璃态。

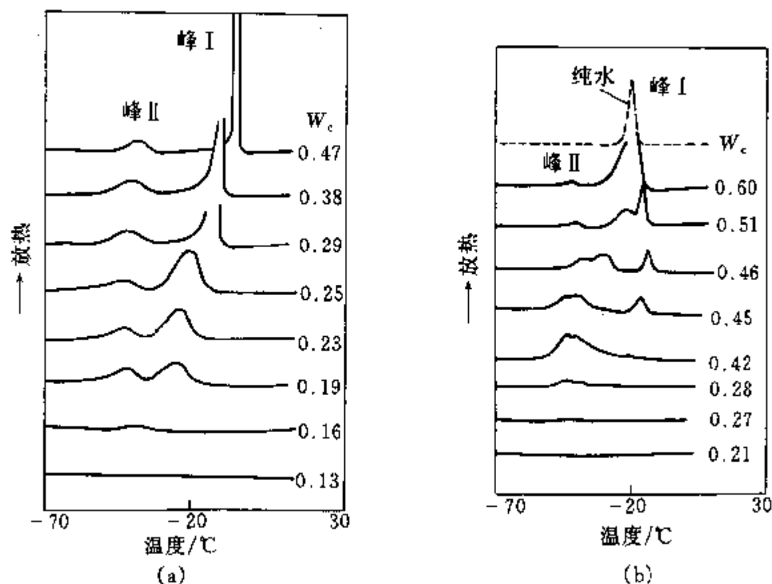


图 7-54　棉绒纤维素 (a)、人造丝纤维素 (b) 吸附水的降温 DSC 曲线[5]

试样名称　棉绒纤维素、人造丝纤维素

仪器　Perkin-Elmer DSC-Ⅱ型差示扫描量热计

测试结果：

·对棉绒纤维素和人造丝纤维素当含水量 W_c● 分别为0.15和0.25以下时，DSC曲线无相转变现象，水分在纤维素中的非晶区被羟基牢固吸附，这时纤维素中的1个羟基，吸附1个水分子。这种水称作不冻结水。当 W_c 超过上述界限时，可观察到与纤维素分子部分键合的水分子（称作可冻结的键合水）结晶峰Ⅱ及自由水结晶峰Ⅰ。这种水的行为与纤维素非晶区的存在以及羟基的存在状态有关。

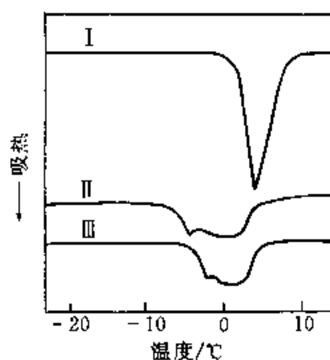


图7-55　纤维素乙酸酯空心纤维中水的DSC曲线[5]

Ⅰ—纯水；Ⅱ—未加入微孔控制剂；Ⅲ—加入微孔控制剂

试样名称　纤维素乙酸酯空心纤维。含水量（$g \cdot g^{-1}$）　未加微孔控制剂约为5.0，加微孔控制剂的约为6.0

试样量　2mg；升温速率　10℃·min⁻¹；测量温度范围　-120℃～室温

测试结果：

·与纯水相比，纤维素乙酸酯空心纤维中水的DSC曲线的吸热峰比较宽，并低于0℃，呈多重峰。这说明聚合物分子与水分子间有很强的相互作用，使水分子失去了固有的特性乃至到0℃也不熔化。

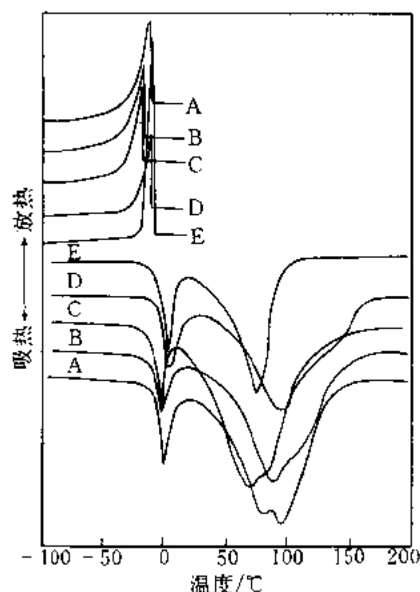


图7-56　各种浆糊-水体系的升降温DSC曲线[5]

A—藻酸钠；B—纯胶；C、D—半乳甘露聚糖；E—纯水

试样名称　藻酸钠、纯胶、半乳甘露聚糖、纯水

升降温速率　10℃·min⁻¹；仪器　精工220C-SSC5200型差示扫描量热计

测试结果：

·图的上半部为降温DSC曲线，下半部为升温DSC曲线。DSC曲线的形状依浆糊种类而异。降温DSC曲线在-10℃～-18℃观察到结晶放热峰 T_c。升温DSC曲线在0℃附近观察到熔化吸热峰 T_m；继续升温，则出现大的蒸发吸热峰 T_v。浆糊吸附水的 T_c、T_m、T_v 终止温度与纯水截然不同。说明在各种浆糊中，存在结晶的结合水。结晶水少时，吸附水全都为不冻水。依据结合水的量可对浆糊质量做出评定。结合水多的浆糊具有良好的吸湿性、粘度和抱水性，即使浓度低也能发挥浆糊的作用。

● 含水量 W_c 定义为水与干样的质量之比（$g \cdot g^{-1}$）。

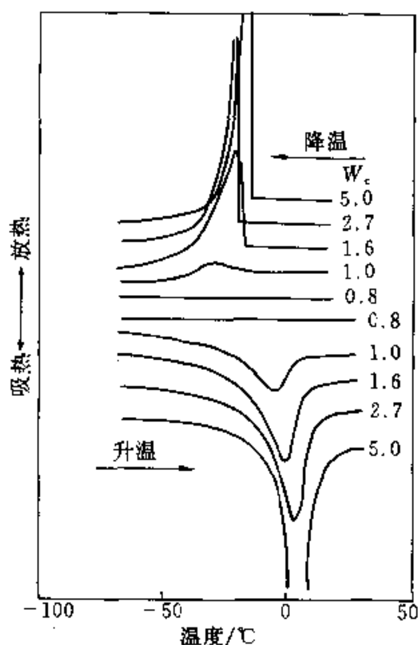


图 7-57 聚甲基丙烯酸酯-水体系的升降温 DSC 曲线[5]

试样名称 聚甲基丙烯酸酯（PMA）

测试结果：

・含水率 W_c 为水的质量与干聚合物质量之比，当 $W_c = 1g \cdot g^{-1}$以上时，该体系降温与升温 DSC 曲线的放热峰与吸热峰为聚合物中水的结晶与熔化，其中的水称作冻结水。升温时冻结水在 0℃左右熔化，但在降温时在 −20℃左右发生结晶，这与纯水一样均发生在 −20℃左右。从 PMA-水体系升温曲线的吸热峰，可计算出冻结水量，进而可由总含水量算出 PMA 中存在的不冻结水。吸水能力强的 PMA 不冻结水多。

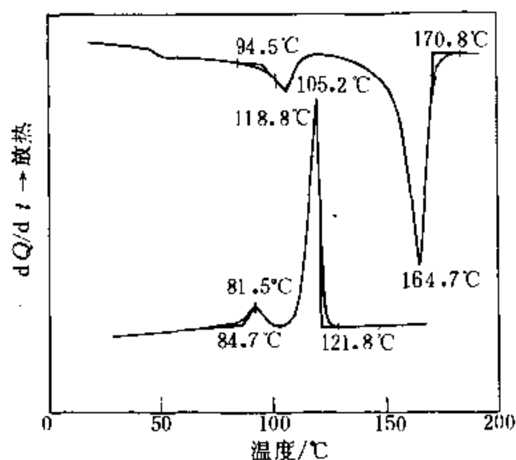


图 7-58 聚乙烯/聚丙烯共混物熔融与结晶的 DSC 曲线[1]

试样名称 聚乙烯/聚丙烯共混物

按 JIS K7121 测定

试样量 8.051mg；升、降温速率 10℃·min^{-1}；测量温度范围 室温～200；℃

测试结果：

・$T_{im} = 94.5$℃，$T_{pm_1} = 105.2$℃，$T_{pm_2} = 164.7$℃，$T_{em} = 170.8$℃；$T_{ic} = 121.8$℃，$T_{pc_1} = 118.8$℃，$T_{pc_2} = 91.5$℃

$T_{ec} = 84.7$℃。

・聚乙烯的熔融热 $\Delta H_m = 8.94\ J \cdot g^{-1}$；聚丙烯的熔融热 $\Delta H_m = 67.99\ J \cdot g^{-1}$。

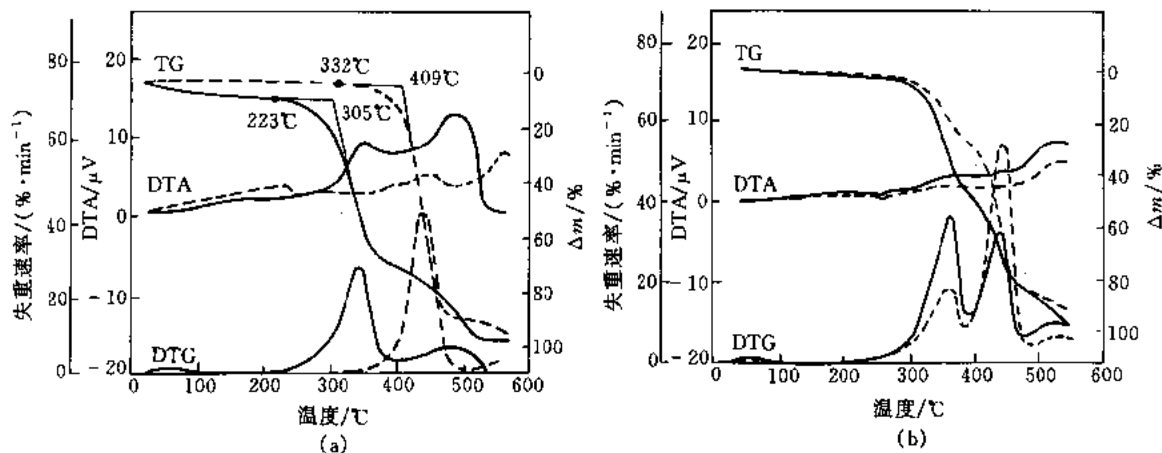


图 7-59 棉、聚酯（a）及其混纺丝（b）的 TG 与 DTG 曲线[5]

试样名称 棉、聚酯及其混纺丝

升温速率 20℃·min^{-1}；测量温度范围 室温～600℃；仪器 TG-DTA

测试结果：

· 天然纤维与人造纤维的热学、力学等性质有很大区别，可通过混纺使其性能得到互补。

· 棉起始分解温度为 223℃，外推始点 305℃。聚酯在 332℃开始失重，外推始点 409℃。棉纺物分 3 步失重，首先在 100℃以下，吸附水蒸发。然后，2、3 步失重为棉纺物本身的分解。聚酯则在较高温度才分解失重，且一步完成。

· 由已知混纺比的 TG-DTG 曲线可见，各步失重量及最大失重速率与混纺比例密切相关。因此，可由此种方法确定未知混纺比的混纺丝的定量组成。

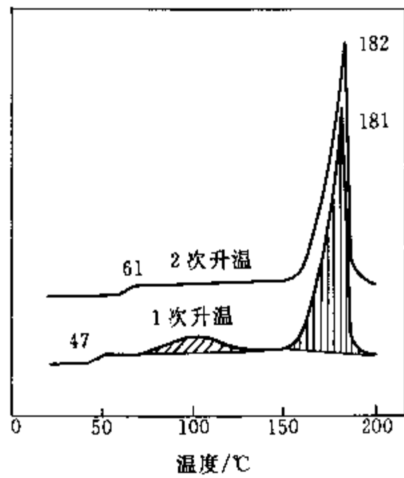


图 7-60 乙烯-乙烯醇共聚物的 DSC 曲线[5]

试样名称 乙烯-乙烯醇共聚物（EVOH）

试样量 5mg；升温速率 10℃·min^{-1}；气氛 N_2；测量温度范围 0～200℃，将经第 1 次升温达到熔融状态的试样骤冷，再进行第 2 次升温实验

测试结果：

· 由第 1 次升温的 DSC 曲线可见，在（45～50）℃，呈现 EVOH（乙烯醇的摩尔分数为 32%）的玻璃化转变（T_g），然后在（70～130）℃有因相当热处理而产生的吸热峰。（181～182）℃为熔融吸热峰。二次升温的 DSC 曲线，T_g 出现在 60℃左右，熔融峰在（182～183）℃，上述热处理的吸热峰消失，DSC 曲线变得平直。热处理过的 EVOH 氧的透过率降低。

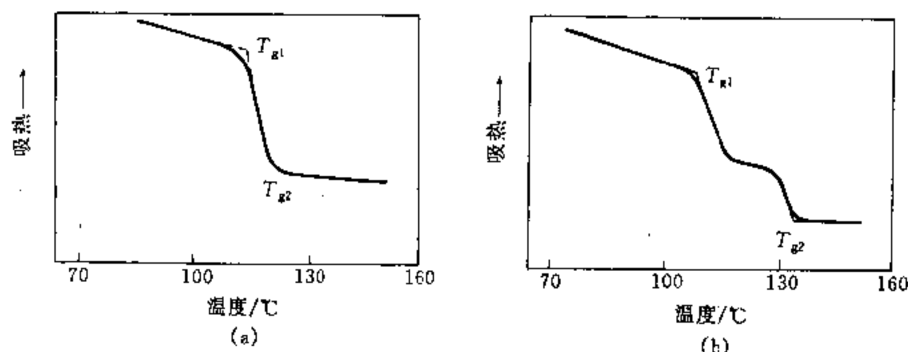


图 7-61 PS/P2CLS 体系的 DSC 曲线[5]

(a) 均一相共混物；(b) 在 $T=156.4$℃，19h10min 进行相分离的共混物

试样名称 PS/P2CLS PS—聚苯乙烯；P2CLS—2-氯化聚苯乙烯

实验条件 PS，$\bar{M}_w=105000$，$\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.02$；P2CLS，$\bar{M}_w=65000$；按一定比例经溶液共混制得的均一相共混膜。

测试结果：

· 单相状态和两相分离状态的共混物膜在玻璃转变温度附近的 DSC 曲线如图所示。单相状态时只观察到单一的玻璃化转变，而两相状态则可观察到两个玻璃化转变。如图 DSC 曲线可分别定义玻璃化转变温度的外推始点 T_{g1}和外推终点 T_{g2}。对于两相分离状态的 T_{g1}、T_{g2}分别对应于富 PS 相的 T_{g1}和富 P2CLS 相的 T_{g2}。

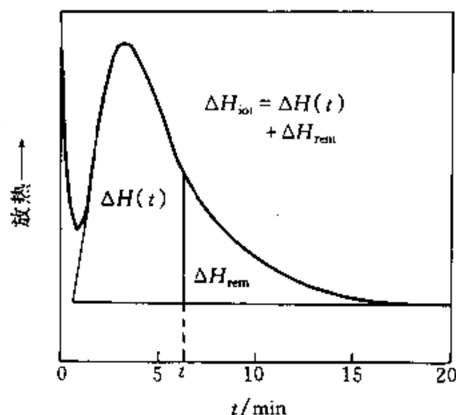


图 7-62 PEO/PMMA 共混物在 44℃结晶放热的 DSC 曲线[5]

PEO 的分子量 $=5\times10^4$，PMMA 的分子量 $=2.2\times10^4$

试样名称 聚氧化乙烯（PEO），分子量范围 $5\times10^4\sim2\times10^6$；聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），分子量 $2.2\times10^4\sim1.1\times10^6$ 溶液共混，PMMA 的质量分数为 20%。

测试结果：

· 以结晶放热达到一半的时间，即半结晶期 $t_{1/2}$作为结晶速率的度量。共混物的结晶速率随 PMMA 成分的增加而降低。当固定共混物两组分的比例时，则其结晶速率与 PEO 的相对分子质量无关；而与 PMMA 的相对分子质量有关，结晶速率随 PMMA 相对分子质量的增大而降低。

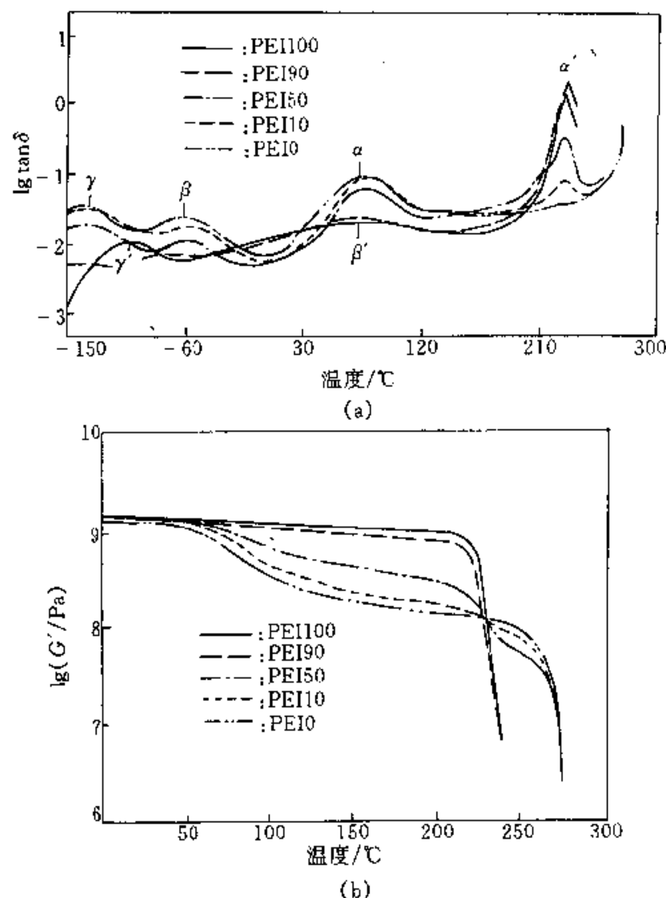
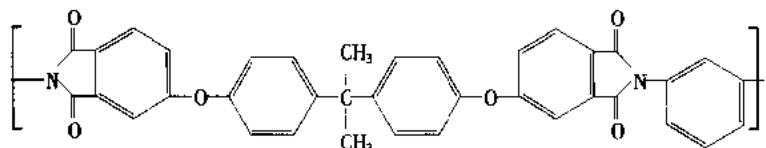


图 7-63 尼龙 66/聚酰亚胺共混物的 tanδ-温度曲线（a）与 G′-温度曲线（b）[21]

试样名称 尼龙 66/聚酰亚胺共混物，聚酰亚胺（PEI）的化学结构式如下：



实验条件 共混物的动态力学性能是用 Rheometrics Dynamic Spectrometer（RDS）测定的。测试频率为 1 Hz，剪切型应变，应变值为 0.1%。试样尺寸为 40mm×12mm×2mm，热压制样，退火处理，用前保存于干燥器中，以防吸潮。试验过程中用 N_2 保护试样，以防止发生氧化降解和化学反应。测试的温度范围为 -150℃～300℃，升温速率为 3℃·min^{-1}。记录贮能剪切模量 G'，耗能剪切模量 G''和损耗因子 tanδ 随温度的变化。对于均聚物，将 tanδ 极大值所对应的温度定义为 T_g，对于共聚物来说，较高温度的 tanδ 峰温 T_{g1}为 PEI 富相的 T_g，较低温度的 T_{g2}相应于尼龙 66 富相区。

测试结果：

· 图 7-63（a）是不同组成共混物的 tanδ-温度曲线。纯的尼龙 66 有 3 个力学损耗峰分别标记为 α，β 和 γ。纯的 PEI，也有 3 个动态力学阻尼峰，分别标记为 α′，β′和 γ′。

· 图 7-63（b）是共混物的 E′随温度和组成的变化。共混物 T_{g1}几乎不随组成而变化，而 T_{g2}则随共混物中 PEI 的含量增加而增加。

4 个次级松弛 β，γ，β′和 γ′的温度列入下表。$T_{\gamma'}$和 T_{β}均随组成而发生显著变化，可能起因于两组分间的相互作用。共混物中一个新的松弛 T_i 是作为一个肩迭加在 α′损耗峰上，其温度为 213℃，同组成无关，可能是起因于两组分界面区的松弛和分子运动。

尼龙 66/PEI 共混物的次级松弛温度

w (PEI) /%	$T_β$	$T_γ$	T_i	$T_{β'}$	$T_γ$
0	-62	-136			
5	-56	-130			
10	-54	-130	213		
15	-53	-133	213		
25	-52	-132	213		
50	-51	-134	213		
85				76	-75
90				79	-78
100				81	-101

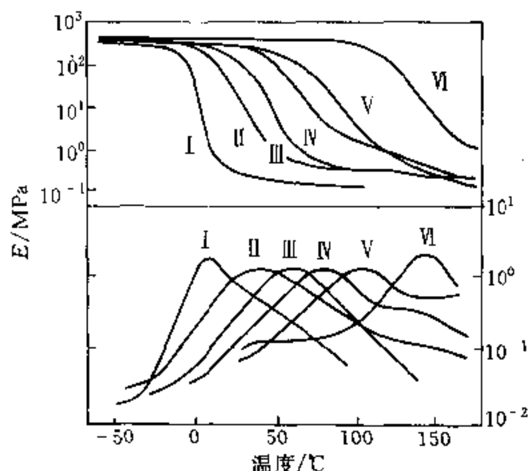


图 7-64 不同组分的 PECH/PMMA 互穿网络的动态力学曲线[22]

PECH/PMMA 的质量比：Ⅰ—100/0；Ⅱ—75/25；Ⅲ—65/35；Ⅳ—50/50；Ⅴ—35/65；Ⅵ—0/100

试样 聚环氧氯丙烷（PECH），相对分子质量 2000，羟基含量 16.72mol·g^{-1}，含氯质量分数 30%；

多次甲基多苯基多异氰酸酯（PAPI），异氰酸酯（NCO）质量分数 31%；密度 1.24g·cm^{-3}；

聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），甲基丙烯酸甲酯溶液中含摩尔分数为 1.0%的甲基丙烯酸乙二醇酯（EGDMA）和过氧化苯甲酰（BPO）0.5%。

将 PAPI 和 PMMA 加入到 PECH 中混合均匀，经真空脱气后注入模具中，在 50℃下固化 2d，90℃下固化 1d，120℃固化 1d。

升温速率 3℃·min^{-1}；频率 29.3Hz；温度范围（-70～180）℃；气氛 氮；试样尺寸 18mm×10mm×2mm；仪器 法国 Metravib MAK—04 型粘弹分析仪

测试结果：

在 tanδ-T 曲线上只有一个主转变峰（T_g），表明 PECH/PMMA 互穿网络是完全相容的。T_g 峰位随着 PMMA 含量的增加而提高。

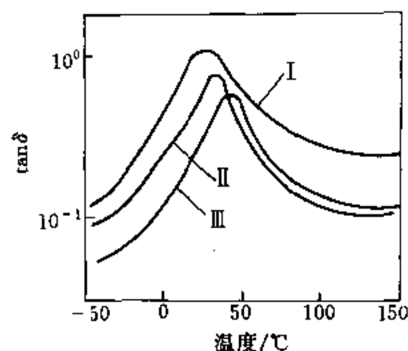


图 7-65 聚环氧氯丙烷（PECH）/蓖麻油（CO）共混体系动态力学曲线[23]

PECH/CO 的质量比：Ⅰ—100/0；Ⅱ—50/50；Ⅲ—0/100

试样 PECH，相对分子质量 1400，羟基含量 13.62×10^{-4}mol·g^{-1}，含氯质量分数 29.6%；

CO；相对分子质量 932；羟基含量 32.15×10^{-4}mol·g^{-1}

将 PECH 和 CO 按比例混匀，真空脱气后注入模具中，在 100℃下固化 48h。

升温速率 3℃·min^{-1}；频率 50Hz；温度范围（-50～150）℃；试样尺寸 18mm×10mm×2mm；仪器 法国 Metravib MAK-04 型粘弹分析仪

测试结果：

· PECH 的 tanδ 值随着蓖麻油用量增加而减小，T_g 峰位升高。

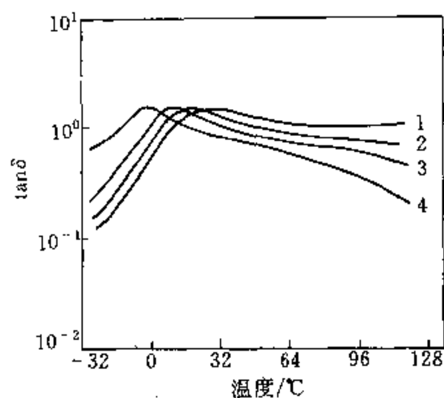


图 7-66 测试频率对 PECH 聚氨酯动态力学性能的影响[24]

1—500Hz; 2—300Hz; 3—50Hz; 4—5Hz

试样 聚环氧氯丙烷（PECH），相对分子质量 1200，羟基含量 16.67×10^{-4}mol·g^{-1}，含氯质量分数 32.5%，粘度（25℃）10.5Pa·s;

多次甲基多苯基异氰酸酯（PAPI），异氰酸酯（NCO）质量分数 31%，密度 1.24 g·cm^{-3}。

将 PECH 与 PAPI 混合均匀，真空脱气后注入模具中，在 100℃下固化。

升温速率 3℃·min^{-1}；测试频率 5，50，300，500Hz；测量温度范围 （-20～120)℃；气氛氮；试样尺寸 18mm×10mm×2mm；仪器 采用法国 Metravib 的 MAK-04 型粘弹分析仪

测试结果：

·试样的 T_g 随着频率提高而长高，在高温区，试样的 tanδ 值频率提高而增大。

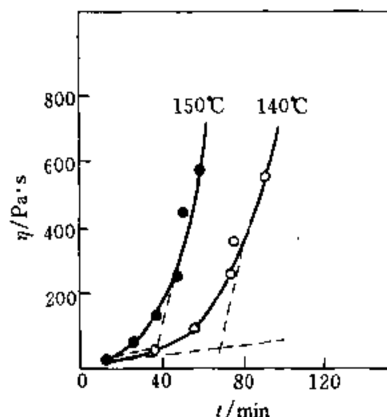


图 7-67 环氧树脂/线形酚醛树脂试样固化过程的粘度变化

试样 环氧树脂（EP-51）；相对分子质量 700；密度 2g·cm^{-3}；

线性酚醛树脂（PF），密度 1.4g·cm^{-3}；

按质量比 10:3 比例混合试样，真空处理后，取 5g 试样装入测试模具。

仪器 法国 Metravib MAK-04 型粘弹分析仪；测试频率 7.8Hz；测试 分别在 140℃和 150℃条件下，每 10min 测试一次粘度值，将数据对时间作图。

测试结果：

·试样在 140℃条件下的固化时间为 69 min；150℃条件下的固化时间为 38 min。

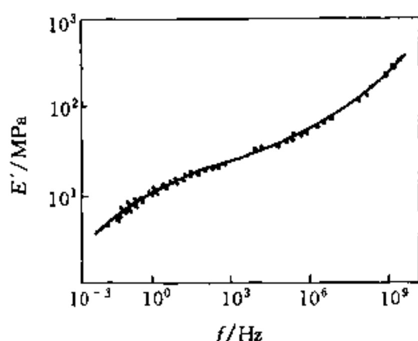


图 7-68 稀土顺丁橡胶/丁苯橡胶共混物贮能模量 E′组合曲线（T_{ref}=25.5℃）

试样 稀土顺丁橡胶（Ln-BR），$ML^{100℃}$=40.0；[η] dl·g^{-1}：3.2；顺-1，4 含量 97.7%；反-1，4 含量 1.4%；

丁苯橡胶（SBR）；$ML^{100℃}$=45.5；顺-1，4 含量 9%；反-1，4 含量 76%。

将试样混合均匀，用 25 吨电热平板硫化机在 100℃，10MPa 下压制（10～15）min，自然冷却至室温，取出制样。Ln-BR 与 SBR 的质量比为 20:80。

仪器 法国 Metravib MAK-04 型粘弹分析仪；升温速率 3℃·min^{-1}；测试频率 7.8，11.0；18.8；35.0Hz；测量温度范围 （-50～100)℃；气氛 氮；试样尺寸 20mm×10.40mm×2.18mm；应用 WLF 方程计算机程序处理实验数据

测试结果：

当参考 T_{ref}=25.5℃时，C_1=7.28，C_2=134.91，贮能模量 E′对应（10^{-3}～10^{10}）Hz 频率，在（10^0～10^3）MPa 范围内变化。

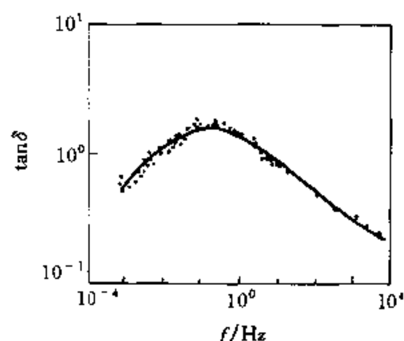


图 7-69　PECH/St + MMA + BMA 共混物 $\tan\delta$ 组合曲线（$T_{ref}=21℃$）

试样　聚环氧氯丙烷（PECH），相对分子质量　1346；羟值含量　$13.46\times10^{-4}mol\cdot g^{-1}$，含氯质量分数 30%；

苯乙烯（St）；甲基丙烯酸甲酯（MMA）；甲基丙烯酸丁酯（BMA）

将上述试样混合均匀，经真空处理，注入模具，在 20℃下固化 4h，在 80℃下固化 2h。

仪器　应用法国 Metravib MAK-04 型粘弹分析仪；升温速率　$3℃\cdot mol^{-1}$；测试频率　7.8，15.6，31.2，62.5 Hz；测量温度范围：（0～68）℃；试样尺寸　20mm × 11mm × 1.96mm；应用 WLF 方程计算机程序处理数据

测试结果：

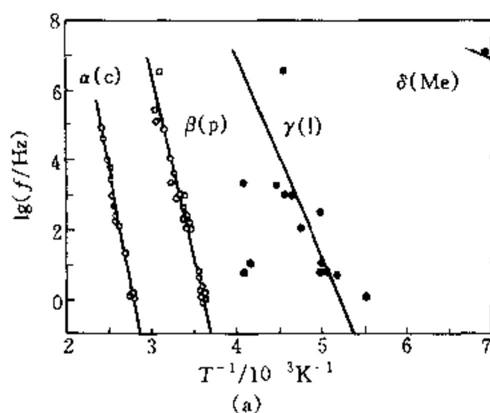
· 当参考温度 $T_{ref}=21℃$时，$\tan\delta$ 值对应（10^{-4}～10^4）Hz 频率范围，在 0.2～2.0 之间变化

第四节　聚合物转变温度与频率的关系图

图 7-70～图 7-90 是一些有代表性的聚合物的多重转变图（分子松弛温度的倒数与频率间的关系）。

从高温到低温的各个松弛过程是以 α，β，γ，δ…标记的，括号内的符号分别表示如下的松弛机理：

c——结晶松弛；
gr——晶（粒边）界松弛；
p——主链运动；
l——局部松弛；
s——侧链运动；
Me——甲基松弛；
Ph——苯基松弛；
d——晶区缺陷松弛；
w——存在水或其他小分子时的松弛；
Pa——介稳晶状态（或非晶态与晶态间的过渡区）。



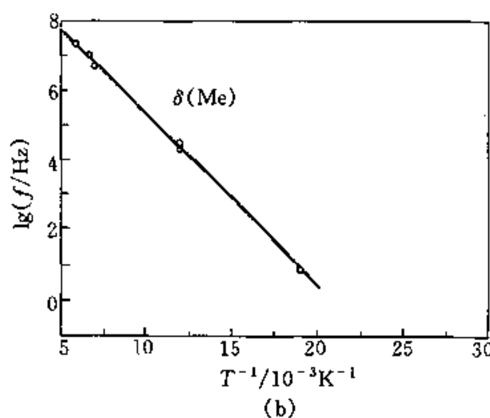


图 7-70　聚丙烯分子松弛的温度与频率关系图

(a) 高温部分；(b) 低温部分

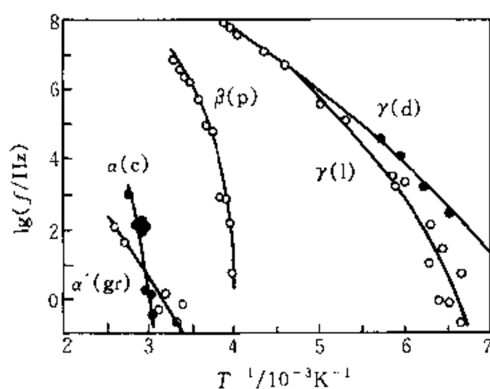


图 7-71　聚乙烯分子松弛的温度与频率关系图

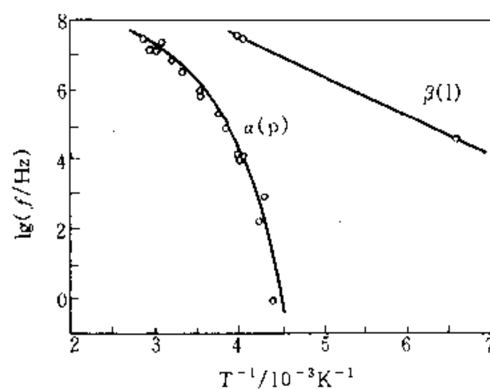


图 7-72　聚异丁烯分子松弛的温度与频率关系图

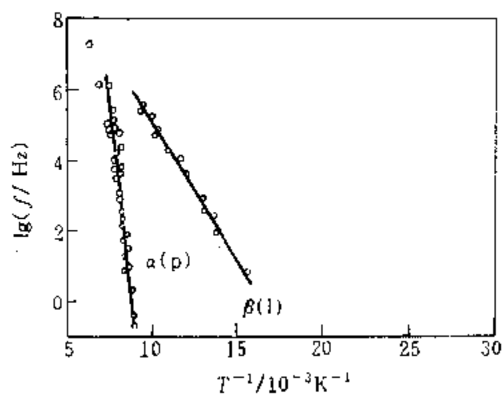
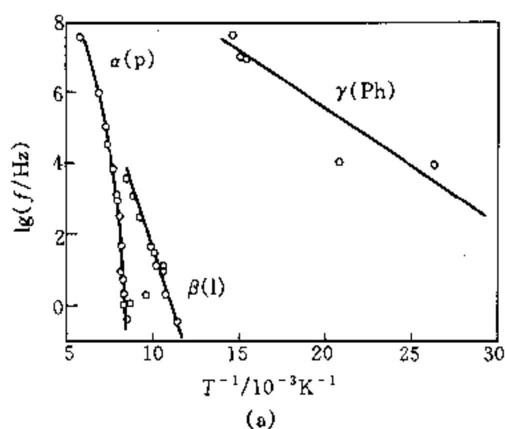


图 7-73　聚氯乙烯分子松弛的温度与频率关系图



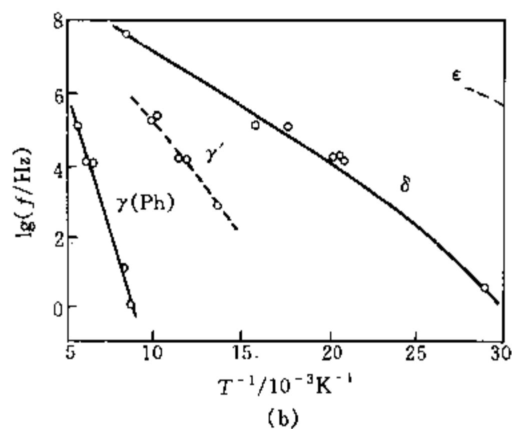


图 7-74　聚苯乙烯分子松弛的温度与频率关系图

(a) 高温部分；(b) 低温部分

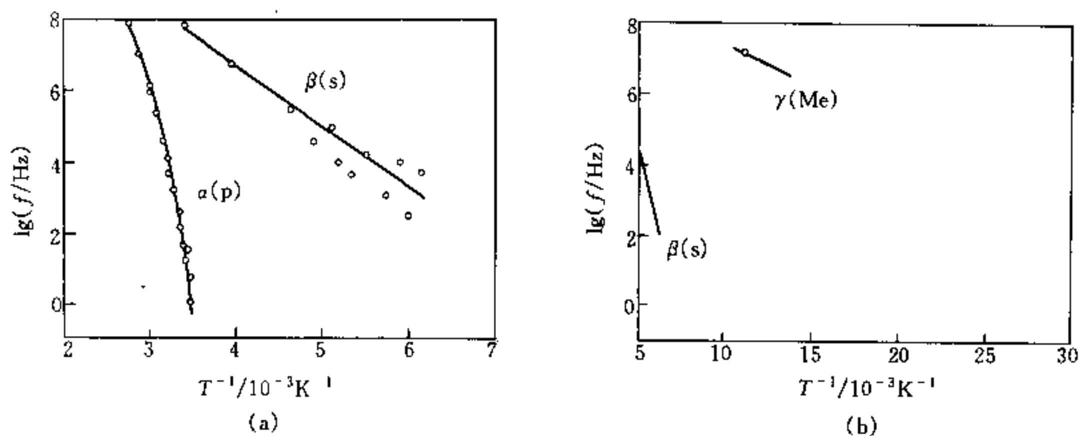


图 7-75 聚丙烯酸甲酯分子松弛的温度与频率关系图

(a) 高温部分；(b) 低温部分

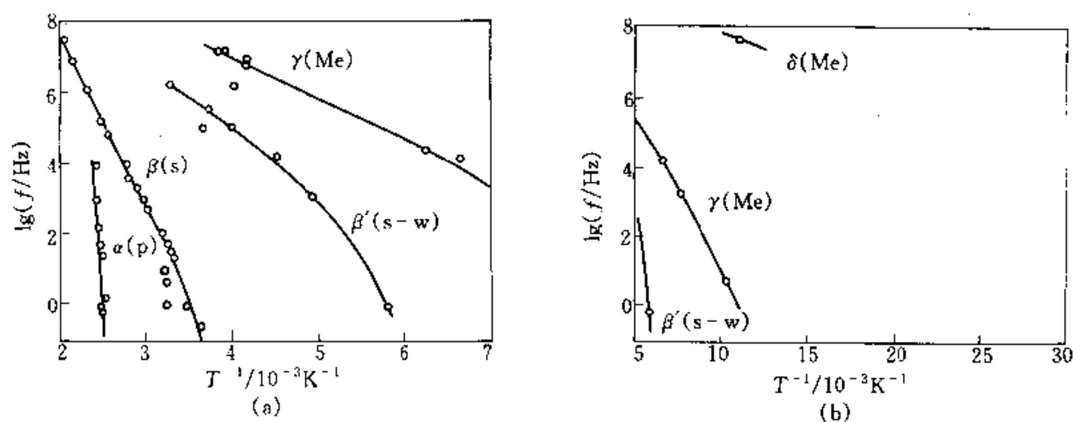


图 7-76 聚甲基丙烯酸甲酯分子松弛的温度与频率关系图

(a) 高温部分；(b) 低温部分

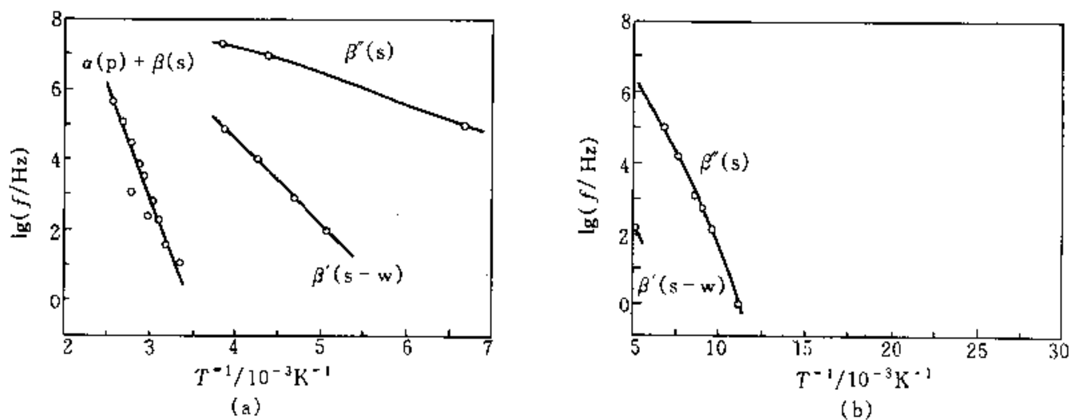


图 7-77 聚丙烯酸正丁酯分子松弛的温度与频率关系图

(a) 高温部分；(b) 低温部分

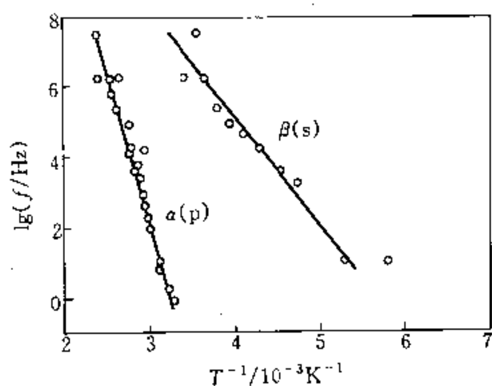


图 7-78 聚乙酸乙烯酯分子松弛的温度与频率关系图

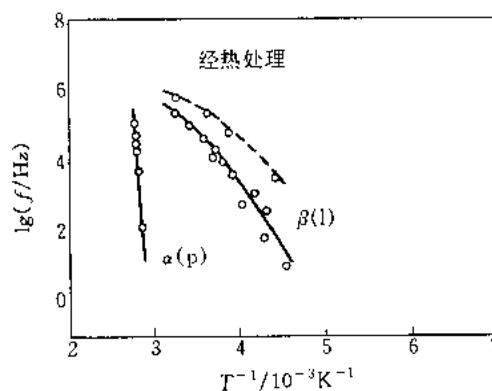


图 7-79 聚乙烯醇分子松弛的温度与频率关系图

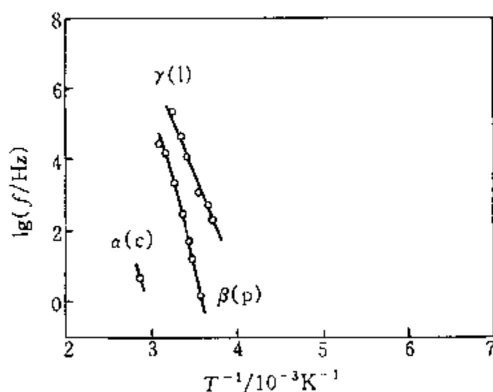


图 7-80 聚偏氯乙烯分子松弛的温度与频率关系图

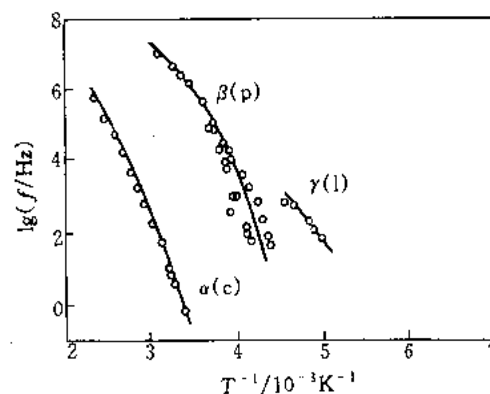


图 7-81 聚偏氟乙烯分子松弛的温度与频率关系图

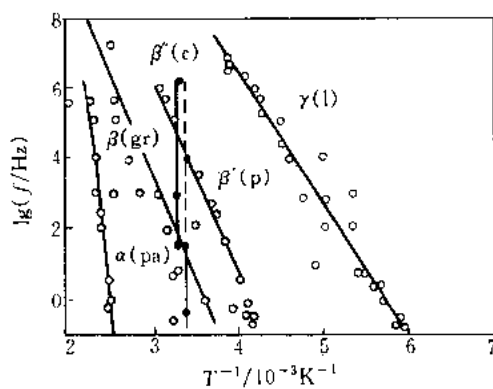


图 7-82 聚四氟乙烯分子松弛的温度与频率关系图

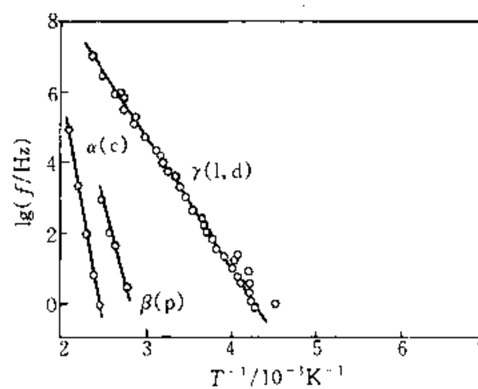


图 7-83 聚三氟氯乙烯分子松弛的温度与频率关系图

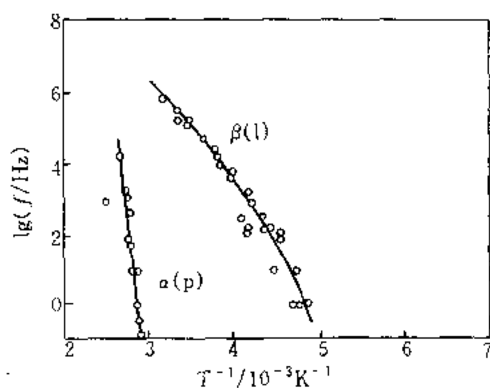


图 7-84 聚对苯二甲酸乙二酯分子松弛的温度与频率关系图

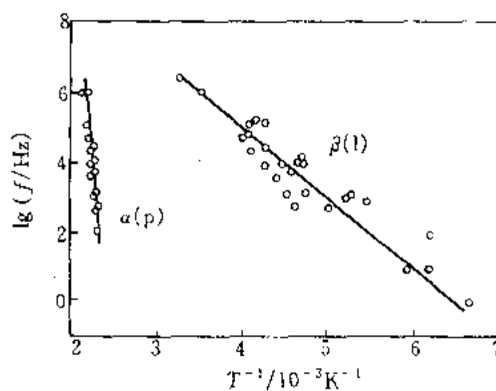


图 7-85 聚双酚 A 碳酸酯分子松弛的温度与频率关系图

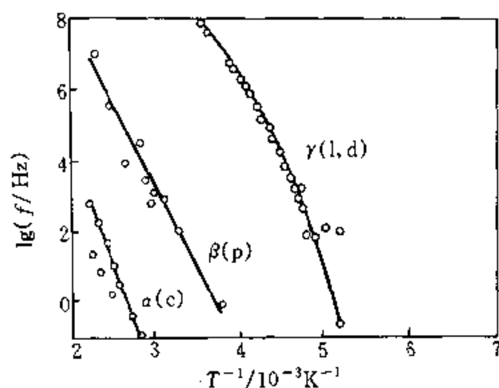


图 7-86 聚甲醛分子松弛的温度与频率关系图

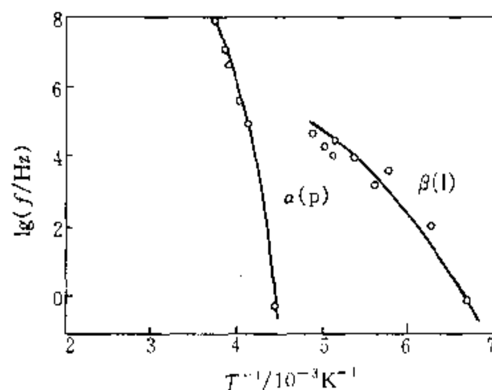


图 7-87 聚环氧乙烷分子松弛的温度与频率关系图

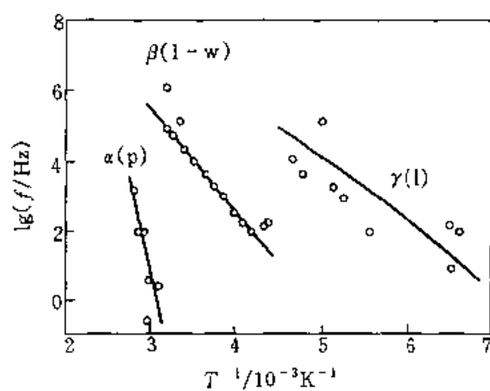


图 7-88 尼龙 6 分子松弛的温度与频率关系图

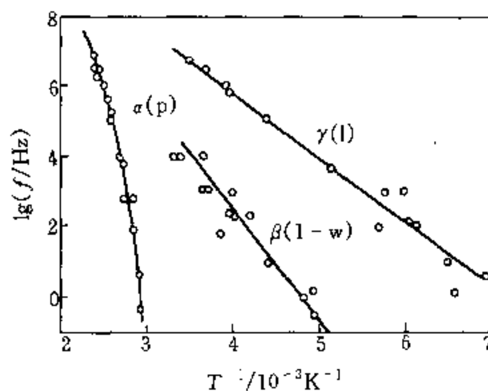


图 7-89 尼龙 66 分子松弛的温度与频率关系图

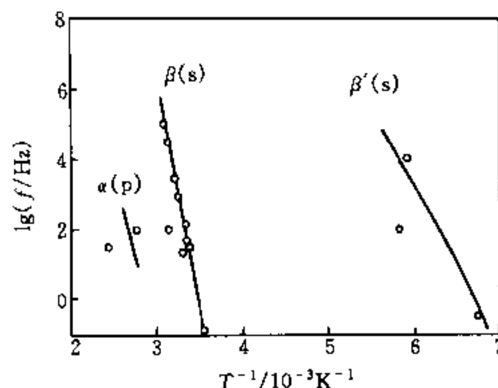


图 7-90　聚 L-谷氨酸-γ-苄基酯分子松弛的温度与频率关系图

参 考 文 献

1　岛津スタンドァロン熱分析装置　最新の応用データ集
2　精工応用简报，1989，SDM No.5
3　岛津熱機械分析装置　TMA-50 応用データ集
4　Varga J，Schulek-Toth，Ille A．Colloid Polym Sci，1991；269，655
5　日本熱測定学会编。応用熱分析．東京：日刊工業新聞社，1996
6　刘景江，唐功本，周华荣．应用化学，1993；10（3）：22
7　Liu Jingjiang，Wei Xiufen，Guo Qipeng．J Appl Polym Sci，1990；41：2831
8　刘景江．应用化学，1993；10（1）：27
9　精工応用简报，1980，SDM No.8
10　Setaram Applications，File 1：Elastomers
11　Setaram File6：C80 Calorimeter Vessels and Applications
12　Setaram Applications，File 3：Thermic Hazards Evaluation
13　曲桂杰，唐功本，杨玉华，刘景江．应用化学，1995，12（2）：76
14　精工応用简报，1989，SDM No.4
15　精工応用简报，1989，SDM No.2
16　精工応用简报，1989，SDM No.3
17　Day M，Suprunchuk T，Cooney J D，Wiles D M．J Appl Polym Sei，1988.**36**：1097
18　Song S S，White J L，Cakmak M．Sen-I Gakkaishi，1989，**45**（6）：243
19　Maeda Y．Polym Commun，1991，**32**（9）：279
20　精工応用简报，1989，SDM No.1
21　Choi K Y，Lee J H，Liu J J et al．Polym Eng Sci，1995；**35**：1643
22　陈宝铨，韩孝族，郭风春．应用化学，1995；12（4）：66
23　郭风春，韩孝族，张庆余．聚氨酯工业，1992；（3）：13
24　郭风春，韩孝族，魏学荣等．高分子材料科学与工程，1988；10（5）：74

第八章　食品添加剂与食品等的热分析曲线

食品添加剂的热学性质关系到它的科学加工、贮存和安全使用。食品添加剂受热后在热分析曲线上将表现出各种物理、化学变化，如晶型转变、升华、熔融、脱水和分解等。

本章所选试样，大部分是符合中华人民共和国标准（GB）的食品添加剂。DSC 测定主要采用岛津 DSC-50 型仪器。实验条件：升温速率 10℃·min^{-1}，动态氮气气氛（纯度 99.99%以上），流速 20ml·min^{-1}，敞口铂坩埚（ϕ5mm×3mm）；参比端为空坩埚。用 In、Sn、Al 等做温度标定。为了节省篇幅，凡按上述条件测定的曲线，不再另作说明。阐明热分析曲线峰的归属时，引用了一些文献数据。

食品热分析曲线主要取材于《应用热分析》一书。

第一节　食品添加剂的热分析曲线

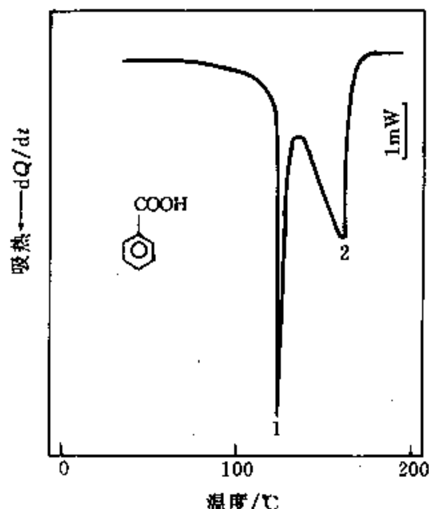


图 8-1　苯甲酸的 DSC 曲线

试样名称　苯甲酸，Benzoic acid；分子式　$C_7H_6O_2$（M_r=122.12）；试样来源　化学试剂（二等热量标准物）；试样量 1.284mg

测试结果：

· 峰 1（熔融）　T_e 395.25K（122.10℃），T_p 397.10K（123.95）。

· 峰 2（气化）　T_i 405.35K（132.20℃），T_p 431.58K（158.43℃），T_f 444.17K（171.02℃）。

· 基线约 80℃向吸热方向缓慢偏移。

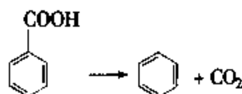
[备注]

· 苯甲酸为白色有荧光的鳞片或针状结晶，熔点 122.4℃，沸点 249.2℃[1]。

· 不同压力下的沸点如下[2]：234℃（66.6kPa）；186℃（13.3kPa）；133℃（1.33kPa），约 100℃时升华。

· 食品级苯甲酸的熔点和凝固点的标准如下[2]：（121～123）℃（GB 1901—80，质量分数≥99.5%）；（121.5～123.5）℃（FAO/WHO（1997），质量分数≥99.5%）；（121～123）℃（凝固点）（FCC（1981），质量分数 99.5%～100.5%）。

· 加热到 370℃按下式分解[3]：



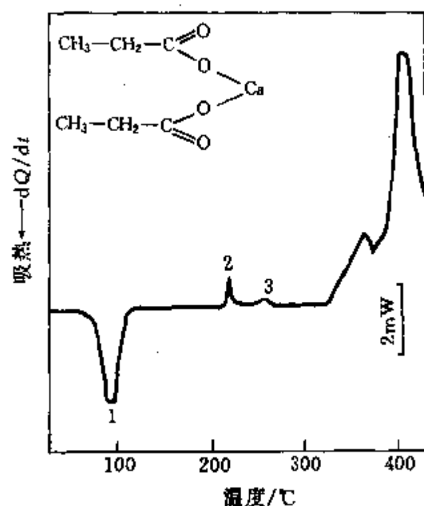


图 8-5 丙酸钙的 DSC 曲线

试样名称 丙酸钙，Calcium proponate；分子式 $C_6H_{10}O_4Ca$（M_r=186.22；可带 0～1 H_2O）；试样来源 市售（GB 6225—86，质量分数≥99.0%（干基））；试样量 1.862mg

测试结果：

· 峰 1（脱水） T_i 333.02K（59.87℃），T_e 348.42K（75.27℃），T_p 369.58K（96.43℃）。

· 峰 2 T_i 484.00K（210.85℃），T_p 501.00K（227.85℃）。

· 峰 3 T_i 510.76K（237.61℃），T_p 528.84K（255.69℃）。

·自 328.08℃急剧放热分解。

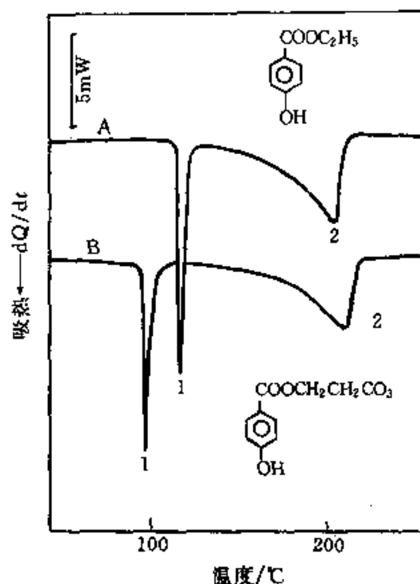


图 8-6 对羟基苯甲酸乙酯（1）和丙酯（2）DSC 曲线

试样名称 A—对羟基苯甲酸乙酯，Ethyl-*p*-hydroxy benzoate；B—对羟基苯甲酸丙酯，Propyl-*p*-hydroxy benzoate

分子式 A—$C_9H_{10}O_3$（M_r = 166.18）；B—$C_{10}H_{12}O_3$（M_r = 180.21）

试样来源 市售（化学纯试剂），经 1 次重结晶，热台法测得；熔点范围 0.5℃（A），1.0℃（B）；试样量 1.850mg（A），1.520mg（B）

测试结果：

· 峰 1（熔融）和峰 2（气化）的特征温度如下：

特征温度 / 试样	峰 1			
	T_i /K	T_e /K	T_p /K	T_f /K
1	385.66	388.37	390.10	395.13
2	362.33	368.89	370.54	383.92

特征温度 / 试样	峰 2	
	T_p /K	T_f /K
1	479.80	492.51
2	486.61	498.08

[备注]

·中国食品级的熔点标准：1 号的熔点（115～118)℃（GB 8850—88，质量分数≥99.0%，以干基计）；2 号的熔点（95～98)℃（GB 8851—88，质量分数≥99.0%，以干基计）[8]。

· 1 号的熔点（116～118)℃，沸点（297～298)℃（分解）；2 号的熔点（96～97)℃[9]。

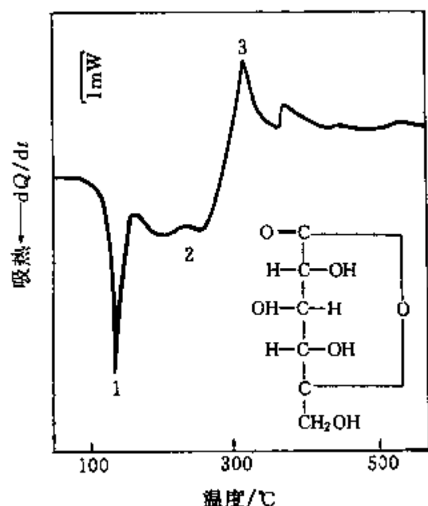


图 8-7 葡萄糖-δ-内酯的 DSC 曲线

试样名称 葡萄糖-δ-内酯，Glucono-δ-lactone；分子式 $C_6H_{10}O_6$（M_r = 178.14）；试样来源 市售（GB 7657—87，质量分数99.0%，以 CHO 计）；试样量 2.009mg

测试结果：

· 峰1（熔融） T_i 358.67K（85.52℃），T_e 395.11K（121.96℃），T_p 411.44K（138.29℃）。

· 峰3（显著分解） T_i 529.93K（256.78℃），T_p 583.65K（310.50℃）。

· 在峰1与峰3间有一个吸热为主带有肩峰的峰2。

· 峰3后的峰为分解产物进一步的分解。至600℃，剩余质量0.183mg，质量损失为90.89%。

[备注]

· 葡萄糖内酯为无色结晶物。熔点（150～152)℃（分解）[10]。

· 熔点155℃，沸点（分解）[11]。

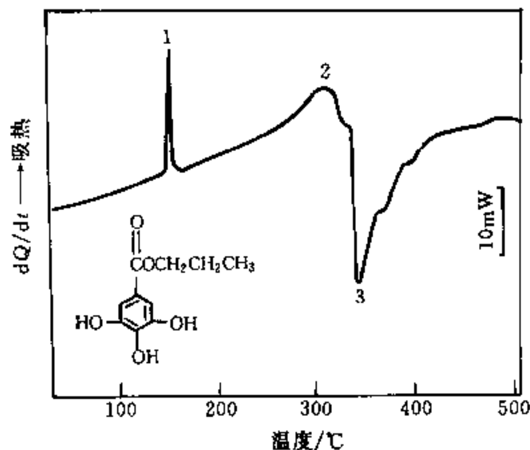


图 8-8 没食子酸丙酯在动态空气中的 DSC 曲线

试样名称 没食子酸丙酯，Propyl gallate；分子式 $C_{10}H_{12}O_5$（M_r = 212.21）；试样来源 合成，经1次重结晶；试样量 1.400mg

仪器 P-E7 系列 DSC；气氛 动态空气，流速 40mL·min⁻¹；升温速率 20℃·min⁻¹；坩埚材料 Pt

测试结果：

· 峰1（熔融） T_i 约 416K（143℃），T_e 421.10K（147.95℃），T_p 422.57K（149.42℃）。

· 峰2（气化和分解） T_i 513K（约240℃），T_p 575.24K（302.09℃）。带肩峰的峰3是主分解峰（分解与氧化），T_p 615.4K（342.2℃）。

[备注]

· 没食子酸丙酯为白色至淡黄褐色结晶性粉末。熔点150℃[12]，227℃加热1h后开始分解[13]。

· 中国食品级没食子酸丙酯的熔点标准：(146～150)℃[GB 3263—82，含量98%～102%（以 $C_{10}H_{12}O_5$ 计）][14]。

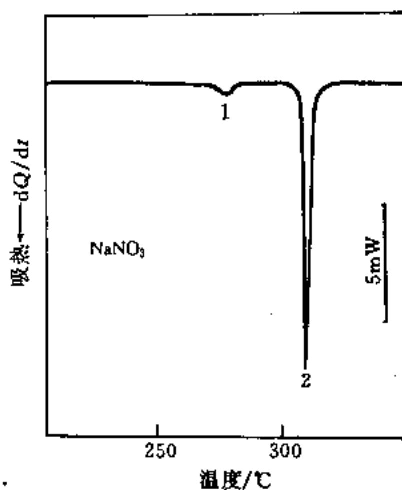


图 8-9 硝酸钠的 DSC 曲线

试样名称 硝酸钠，Sodium nitrate；分子式 $NaNO_3$（M_r = 84.993）；试样来源 市售（化学纯试剂）；试样量 1.495mg

测试结果：

· 峰1（α→β 晶型转变） T_p 549.94K(276.79℃)。

· 峰2（熔融） T_i 570.61K(297.46℃)，T_e 578.56K(305.41℃)，T_p 581.76K(308.61℃)，T_f 587.03K(313.88℃)。

[备注]

α→β 转晶温度 276.1℃，ΔH_t 3.39kJ·mol⁻¹；熔点 306.1℃，ΔH_f 14.60KJ·mol⁻¹；T_d 380℃，产物 Na_2O 和 NO_2[15]。

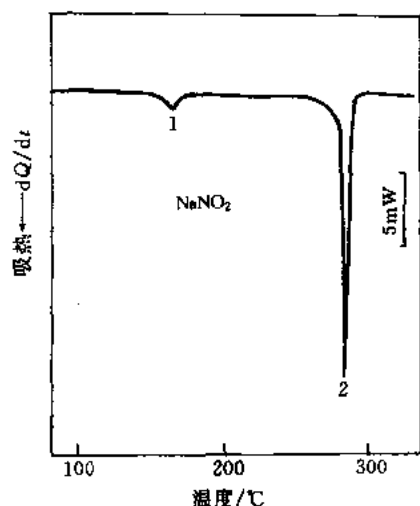


图 8-10 亚硝酸钠的 DSC 曲线

试样名称 亚硝酸钠，Sodium nitrite；分子式 $NaNO_2$ (M_r=69.00)；试样来源 市售（GB 1907—84，质量分数≥99.0%，以干基计）；试样量 2.629mg

测试结果：

·峰 1（晶型转变） T_i 428.92K (155.77℃)，T_e 434.17K (161.02℃)，T_p 439.77K (166.22℃)。

·峰 2 T_i 538.10K (264.95℃)，T_e 553.14K (279.99℃)，T_p 556.44K (283.29℃)。

［备注］

熔点 276.9℃，沸点 320℃（分解）[16]。分解产物为 N_2、O_2 和 NO，最终生成 Na_2O[17]。

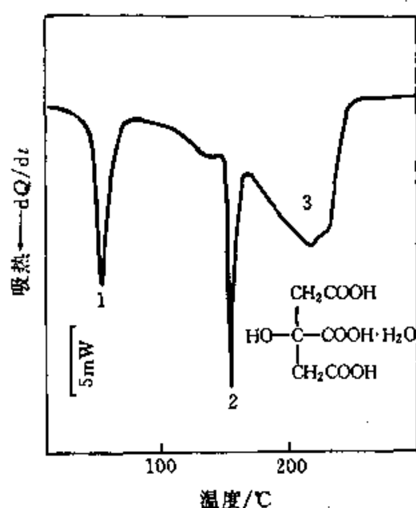


图 8-11 柠檬酸的 DSC 曲线

试样名称 柠檬酸，Citric acid；分子式 $C_6H_8O_7\cdot H_2O$，(M_r=210.14)；试样来源 市售（GB 1987—86，质量分数≥99.5%，以 $C_6H_8O_7\cdot H_2O$ 计）；试样量 5.492mg

测试结果：

·峰 1（脱结晶水） T_i 309.32K (36.17℃)，T_e 322.99K (49.84℃)，T_p 329.83K (56.68℃)。

·峰 2（熔融） T_i 421.42K (148.27℃)，T_e 424.97K (151.82℃)，T_p 428.12K (154.97℃)。

·峰 3 T_i 442.08K (168.93℃)，T_p 487.26K (214.11℃)，T_f 526.81K (253.66℃)

［备注］

(70 ~ 75)℃失去结晶水，无水物的准确熔点 153℃[18]。

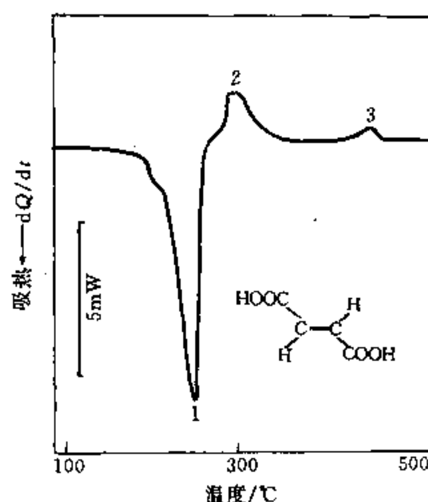


图 8-12 富马酸的 DSC 曲线

试样名称 富马酸，Fumaric acid；分子式 $C_4H_4O_4$ (M_r=116.07)；试样来源 苏州合成化工厂（标准号 Q/320500 HC005—92。质量分数 99.3%）；试样量 1.810mg

测试结果：

·峰 1 T_i 416.96K (143.81℃)，T_e 488.97K (215.82℃)，T_p 520.92K (247.77℃)。

·峰 2 T_i 534.46K (261.31℃)，T_e 554.72K (281.57℃)，T_p 562.65K (289.50℃)，T_f 633.16K (360.01℃)。

·峰 3 T_i 699.47K (426.32℃)，T_p 725.57K (452.42℃)，T_f 739.16K (466.01℃)。

［备注］

·置试样于敞口容器中则在 200℃以上升华，230℃时失水成马来酸酐。在封管中，熔点 (300 ~ 302)℃［或 (286 ~ 287)℃，或 (282 ~ 284)℃］[19]。

·沸点 290℃（分解）[20]。

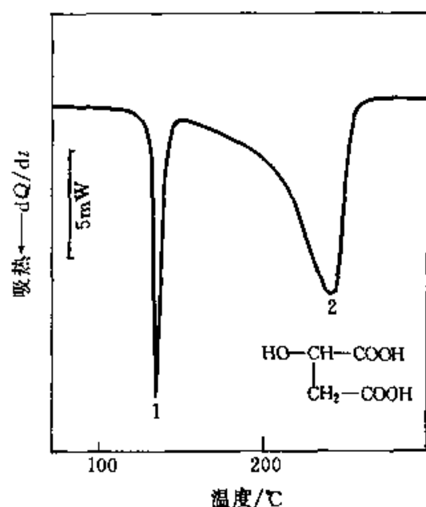


图 8-13 苹果酸的 DSC 曲线

试样名称 苹果酸,Malic acid;分子式 $C_4H_6O_5$(M_r = 134.09);试样来源 市售(批号 DL—960403);试样量 2.171mg

测试结果:

·峰 1(熔融) T_i 384.56K (111.41℃), T_e 403.85K (130.70℃), T_p 406.96K (133.81℃)。

·峰 2(气化和分解) T_i 420.26K (147.11℃), T_p 511.50K (238.35℃), T_f 530.90K (257.75℃)。

[备注]

·无色至白色结晶或结晶性粉末。熔点 128℃, 沸点 150℃, T_d 180℃[21]。

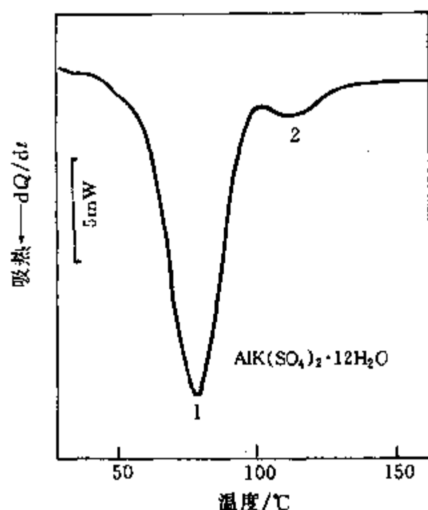


图 8-15 钾明矾的 DSC 曲线

试样名称 钾明矾, Aluminium potassium sulphate; 分子式 AlK $(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (M_r = 474.39); 试样来源 安徽庐江矾矿(GB 1895—80, 硫酸铝钾质量分数≥99.0%, 以下基计); 试样量 2.455mg

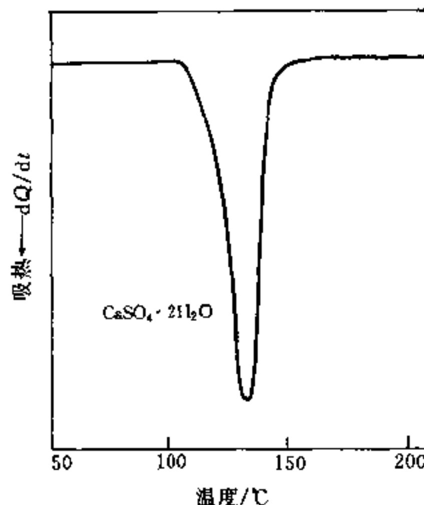


图 8-14 二水合硫酸钙的 DSC 曲线

试样名称 二水合硫酸钙, Calcium sulphate; 分子式 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (M_r = 172.18); 试样来源 市售(化学纯试剂); 试样量 1.151mg

测试结果:

·脱水峰 T_i 377.62K (104.47℃), T_e 389.15K (116.00℃), T_p 406.30K (133.15℃), T_f 427.69K (154.54℃)。

·TG 结果(岛津 TGA-50, N_2 流速 20mL·min^{-1}, 试样量 2.616mg), 脱水温度范围(110.66～158.25)℃, α = 20.543%。

[备注]

·加热至 100℃失去 $1\frac{1}{2}H_2O$, 而成 $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$[22]。$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ 于 163℃失去 $\frac{1}{2}H_2O$[23]。

· $CaSO_4$ 的熔点 1360℃[24]。

测试结果:

·峰 1 T_i 311.37K (38.22℃), T_e 332.47K (59.32℃), T_p 351.68K (78.53℃)。

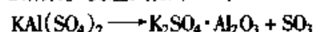
·峰 2 T_i 374.81K (101.66℃), T_p 384.65K (111.50℃), T_f 407.88K (134.73℃)。

·TG 结果(岛津 TGA-50, β = 10℃·min^{-1}, 试样量 1.412mg, 静态空气), 第 1 步失重 α_1 = 32.841%, 第 2 步失重 α_2 = 12.448% (至 300℃)。DTG 呈两个峰, 试样脱水后收缩。

[备注]

·在静态空气中, 升温速率 10℃·min^{-1}, 试样量 666.0mg, DTA 曲线上的脱水峰 T_i 约 343K (约 70℃), T_f 约 653K (约 380℃)。温度约 760℃时开始脱硫分解(吸热), 至 950℃结束。反应式如下[25]:

$$KAl(SO_4)_2 \longrightarrow K_2SO_4 \cdot Al_2O_3 + SO_3$$



·92.5℃失去 9 个结晶水, 在 200℃时结晶水完全失去[26]。

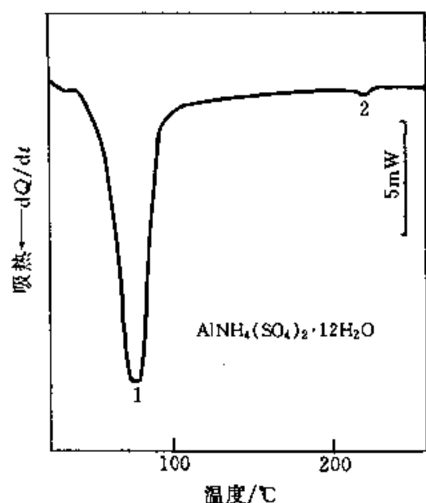


图 8-16 铵明矾的 DSC 曲线

试样名称　铵明矾，Aluminium ammonium sulphate；分子式　$AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$（$M_r$ = 453.33）

试样来源　安徽庐江矾矿（GB 1896—80，硫酸铝铵质量分数≥99.0%，以干基计）；试样量　1.835mg

测试结果：

・峰 1　T_i 312.43K（39.28℃），T_e 330.51K（57.36℃），T_p 350.09K（76.94℃）。

・峰 2　T_i 488.25K（215.10℃），T_p 492.16K（219.01℃）。

・TG 结果（岛津 TGA-50，试样量 1.547mg，升温速率 10℃・min^{-1}，静态空气）至 126.87℃　α = 38.276%，至 300℃　α = 47.219%。

［备注］

・熔点 93.5℃，加热至 120℃失去 10 个结晶水，至 250℃变成无水物，280℃以上分解[27]。

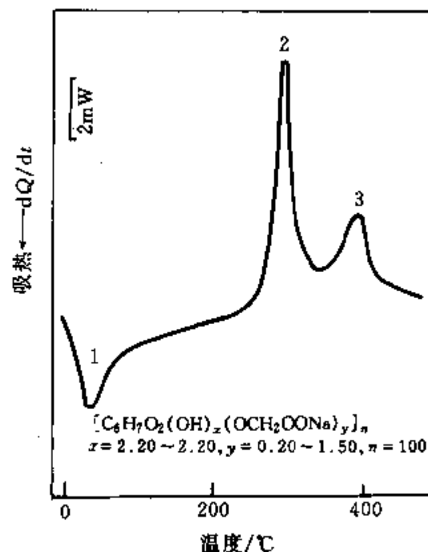


图 8-17　CMC-Na 的 DSC 曲线

试样名称　羧甲基纤维素钠，CMC-Na；分子式 $[C_6H_7O_2(OH)_x(OCH_2OONa)_y]_n$ x = 1.50 ~ 2.80，y = 0.20 ~ 1.50，n = 100

试样来源　西安惠安精细化工公司（GB 1904—89、型号 FH_6）；试样量　1.521mg

测试结果：

・峰 1（脱水）　T_p 313.87K（40.72℃）。

・峰 2（分解）　T_i 526.60K（253.45℃），T_e 549.05K（275.90℃），T_p 574.75K（301.60℃）。

・峰 3　T_i 622.35K（349.20℃），T_p 671.96K（398.81℃），T_f 约 710K（约 437℃）。

［备注］

(226 ~ 228)℃色变褐，(252 ~ 253)℃碳化[28]。

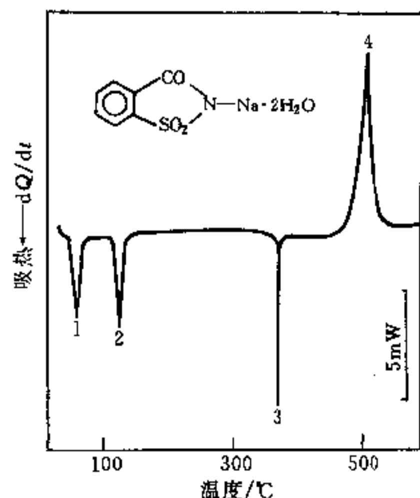


图 8-18　糖精钠的 DSC 曲线

试样名称　糖精钠，Sodium saccharin；分子式 $C_7H_4O_3NSNa \cdot 2H_2O$（$M_r$ = 241.21）；

试样来源　市售（GB 4578—84，质量分数≥99.0%，以干量计）；试样量　1.213mg

测试结果：

・峰 1（脱水）　T_i 308.31K（35.16℃），T_e 316.76K（43.61℃），T_p 328.51K（55.36℃）。

・峰 2（脱水）　T_i 382.07K（108.92℃），T_e 386.48K（113.33℃），T_p 394.17K（121.02℃）。

・峰 3（熔融）　T_i 629.22K（356.07℃），T_e 636.71K（363.56℃），T_p 638.78K（365.63℃）。

・峰 4（分解）　T_i 704.07K（430.92℃），T_e 755.80K（482.65℃），T_p 776.18K（503.03℃）。

・TG（岛津 TGA-50，试样量 2.916mg，静态空气）第 1 步质量损失 α_1 = 8.996%（36.60 ~ 95.00℃），第 2 步质量损失 α_2 = 5.451%（96.62℃ ~ 300.94℃），第 3 步质量损失 α_3 = 29.976%（302.89℃ ~ 559.70℃）。在静态空气中（LCT，试样量 3.9mg，升温速率 10℃・min^{-1}），试样先氧化分解（放热），到熔点，形成明显的熔融吸热峰；粒度会影响熔融前的氧化分解过程。

［备注］

白色棱状结晶，熔点（226 ~ 231）℃[29]。

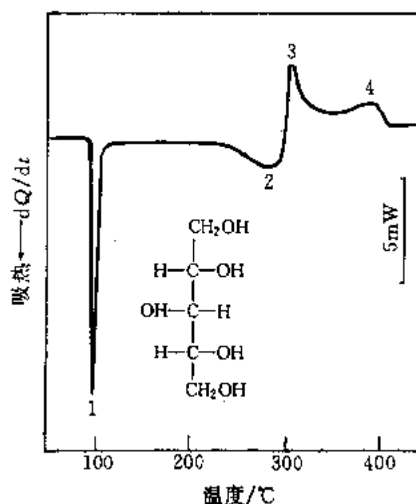


图 8-19 木糖醇的 DSC 曲线

试样名称 木糖醇，Xylitol；分子式 $C_5H_{12}O_5$（M_r = 152.15）

试样来源 河北保定市化工二厂（企业标准 Q/ZHJ 08·04—94，质量分数≥99.5%）；试样量 1.841mg

测试结果：

· 峰 1（熔融） T_i 363.76K（90.61℃），T_e 365.20K（92.05℃），T_p 367.64K（94.49℃），T_f 382.74K（109.59℃）。

· 峰 2（气化并转分解） T_i 481.63K（208.48℃），T_p 563.27K（290.12℃）。

· 峰 3（分解） T_i 563.27K（290.12℃），T_p 577.10K（303.95℃）。

· 峰 4为进一步分解。

[备注]

白色结晶或结晶性粉末，熔程（92～96）℃[30]。

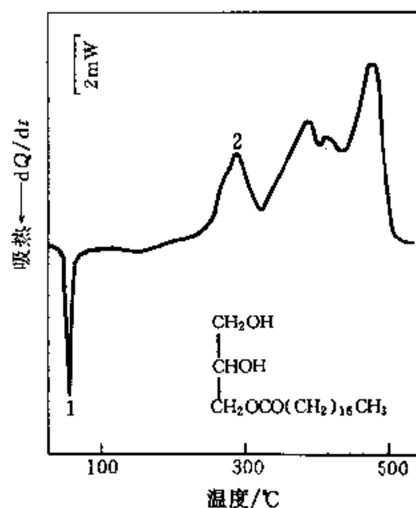


图 8-20 单硬脂酸甘油酯的 DSC 曲线

试样名称 单硬脂酸甘油酯，Glycerin monostearate；分子式 $C_{21}H_{42}O_4$（M_r = 358.559）

试样来源 上海延安油脂化工厂（GB 1986—89，凝固点≥54.0℃）；试样量 1.980mg

测试结果：

· 峰 1（熔融） T_i 313K（约 40℃），T_e 327.13K（53.98℃），T_p 330.04K（56.89℃），T_f 348.04K（74.89℃），约自 180℃转入放热分解，自 245.82℃形成明显的放热峰。

· 峰 2（放热峰） T_p 561.03K（287.88℃）。

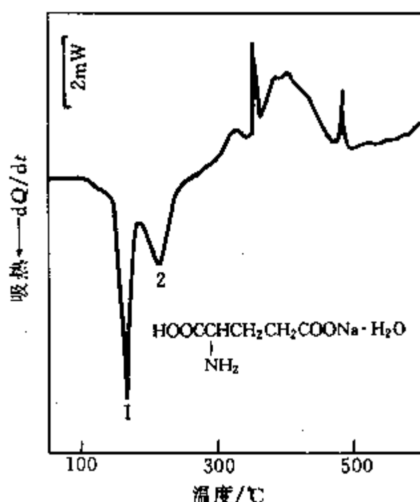


图 8-21 谷氨酸钠的 DSC 曲线

试样名称 谷氨酸钠，Sodium glutamate；分子式 $C_5H_8O_4NNa\cdot H_2O$（左旋体，M_r = 187.13）

试样来源 沈阳味精厂（GB 8967—88，质量分数≥99.0%）；试样量 2.120mg

测试结果：

· 峰 1（脱水） T_i 411.81K（138.66℃），T_p 438.71K（165.56℃）。

· 峰 2（分子内脱水分解） T_i 456.09K（182.94℃），T_p 483.59K（210.44℃），T_f 516.66K（243.51℃）。约自 252℃转入放热分解，至 600℃剩余质量 1.022mg。

[备注]

150℃时失去结晶水，210℃时发生吡咯烷酮化生成焦谷氨酸钠，270℃左右时则分解[31]。

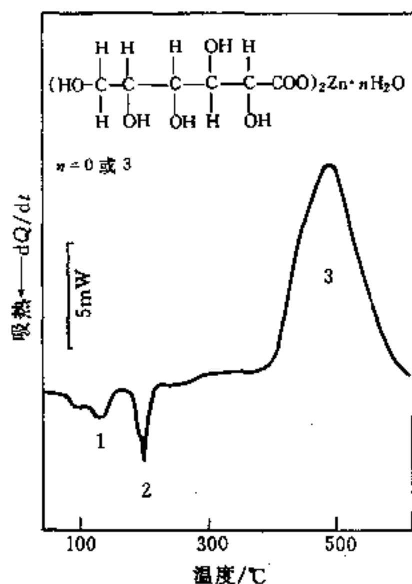


图 8-22 葡萄糖酸锌的 DSC 曲线

试样名称 葡萄糖酸锌，Zinc gluconate；分子式 $C_{12}H_{22}O_{14}Zn$（M_r=455.68 可带 3 个水或不带水[32]。）

试样来源 实验室合成；试样量 1.683mg

测试结果：

·峰 1（脱水） T_i 340.27K（67.12℃），T_f 421K（约 148℃）。

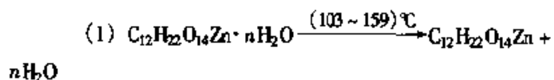
·峰 2（熔化和分解） T_i 421K（约 148℃），T_p 466.14K（192.99℃），T_f 484.94K（211.79℃），约自 162℃基线向放热侧偏移。

·峰 3（分解） T_i 642.25K（369.10℃），T_e 671.39K（398.24℃），T_p 752.91K（479.76℃），至 600.43℃，剩余质量 0.341mg。

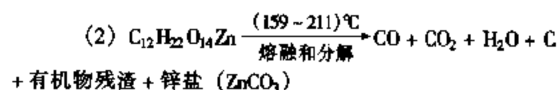
［备注］

·食品级葡萄糖酸锌，质量分数 97.0%～102.0%（以 $C_{12}H_{22}O_{14}Zn$ 计），水分≤11.6%（GB 8820—88）[33]。

·在静态空气中，［LCT（北京光学仪器厂），升温速率 10℃·min⁻¹］，并在 EGO 配合下，得到如下结果[34]：



（1）$C_{12}H_{22}O_{14}Zn \cdot nH_2O \xrightarrow{(103\sim159)℃} C_{12}H_{22}O_{14}Zn + nH_2O$



（2）$C_{12}H_{22}O_{14}Zn \xrightarrow[\text{熔融和分解}]{(159\sim211)℃} CO + CO_2 + H_2O + C$ ＋有机物残渣＋锌盐（$ZnCO_3$）

（3）（211～566）℃氧化分解及碳粒燃烧，最终产物 ZnO

（4）水的实际含量与生产工艺有关，且影响脱水峰的峰形

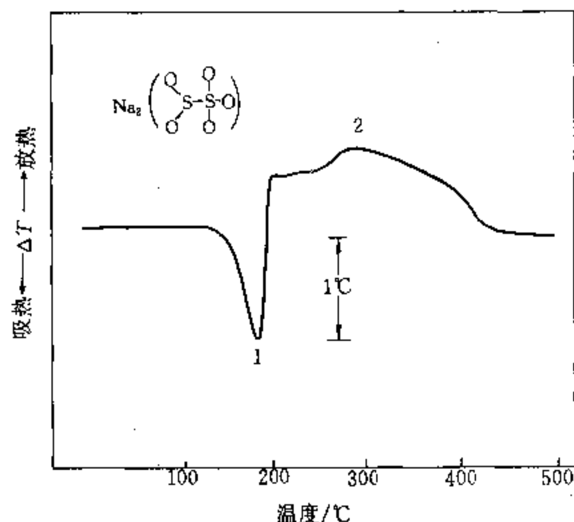


图 8-23 焦亚硫酸钠在静态空气中的 DTA 曲线

试样名称 焦亚硫酸钠（偏重亚硫酸钠），Sodium pyrosulfite（Sodium metabisulphite）；分子式 $Na_2S_2O_5$（M_r=190.10）

试样来源 江苏省南京市梅山化工厂总厂（GB 1893—86；以 SO_2 计质量分数≥65.0%）

试样量 10.3mg；升温速率 10℃·min⁻¹；DTA 灵敏度 ±50μV；记录仪走纸速率 2mm·min⁻¹；坩埚 Pt（ϕ5mm×3mm，敞口）；参比端空坩埚；仪器 LCT 型热分析仪

测试结果：

·峰 1（分解） T_i 393K（120℃），T_e 422K（149℃），T_p 455K（182℃）。

·自峰 1 T_p 很快转入缓慢放热，形成宽峰 2；峰 2 的 T_f 约 727K（约 454℃）。

·实验结束，立即取出坩埚，在坩埚内壁和剩余物上可见一层黄色物，并在空气中很快消失。剩余质量 7.6mg、质量损失 α=26.2%。

［备注］

·久置空气中，则氧化成 Na_2SO_4，高于 150℃分解出 SO_2[35]。

·一般市售品系 $NaHSO_4$ 和 $Na_2S_2O_4$ 的混合物，但以 $Na_2S_2O_4$ 为主（质量分数≥93%）；在空气中慢慢氧化放出 SO_2，190℃分解[36]。

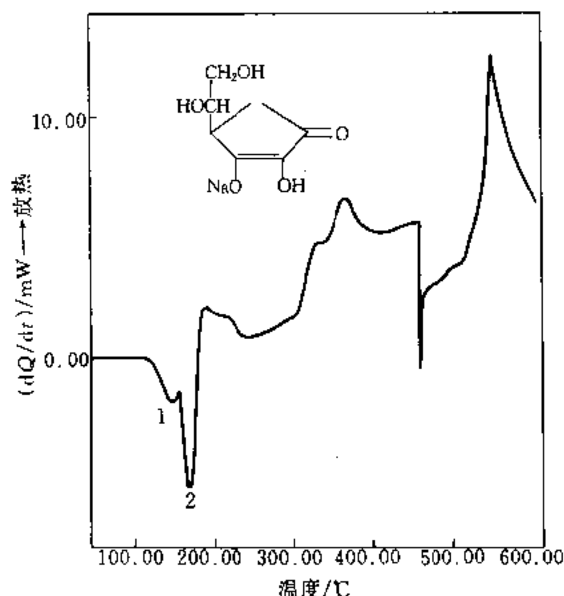


图 8-24 D-异抗坏血酸钠的 DSC 曲线

试样名称 D-异抗坏血酸钠，Sodium D-iso ascorbate；分子式 $C_6H_7NaO_6 \cdot H_2O$（$M_r=216.3$）；试样来源 江西省德兴市异 VC 钠有限公司（GB 8273—87；质量分数 99.30%）；试样量 2.180mg

测试结果：

· 峰 1（脱水） T_e 391.34K（118.19℃），T_p 422.09K（148.94℃）。

· 峰 2（熔融并伴分解） T_e 424.99K（151.84℃），T_p 441.81K（168.66℃），T_f 455.76K（182.61K）。

［备注］

· 在热台显微镜下，于 148℃熔融，152℃试样颜色变深并呈发泡状，有焦味。

· 异抗坏血酸钠的熔点 200℃以上（分解）[37]。L-抗坏血酸钠 218℃时分解[38]。

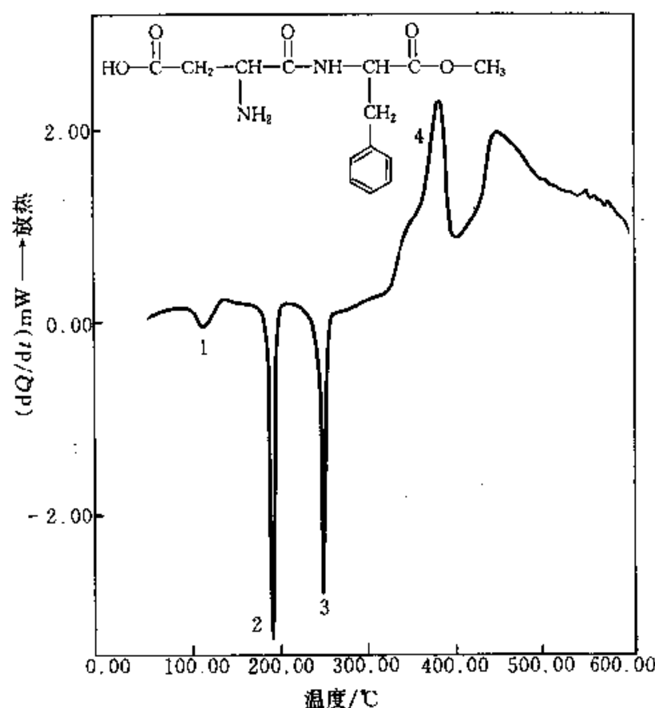


图 8-25 甜味剂的 DSC 曲线

试样名称 甜味剂（天门冬酰苯丙氨酸甲酯，天苯甜），Aspartame；分子式 $C_{14}H_{18}N_2O_5$（$M_r=294.30$）

试样来源 广州何济公制药厂（93 年混合批）；试样量 1.100mg

测试结果：

· 峰 1 T_e 371.18K（98.83℃），T_p 386.79K（113.64℃），T_f 407.84K（134.69℃）。

· 峰 2 T_e 458.87K（185.72℃），T_p 464.72K（191.57℃），T_f 470.49K（197.34℃）。

· 峰 3 T_e 519.84（246.69℃），T_p 524.70K（251.55℃），T_f 529.30K（256.15℃）。

· 峰 4（分解） T_i 595.51K（322.36℃），T_p 655.39K（382.24℃），T_f 675.30K（402.15℃）。

· 至 600℃余重 0.176mg。

［备注］

· 联接二肽天门冬氨酰苯丙氨酸与甲酯的键是酯键，是这个化合物中最不稳定的键[39]。

· 双熔点约 190℃和 245℃[40]。

第二节 酒、巧克力、食用固体脂、奶油、加氢大豆油的热分析曲线

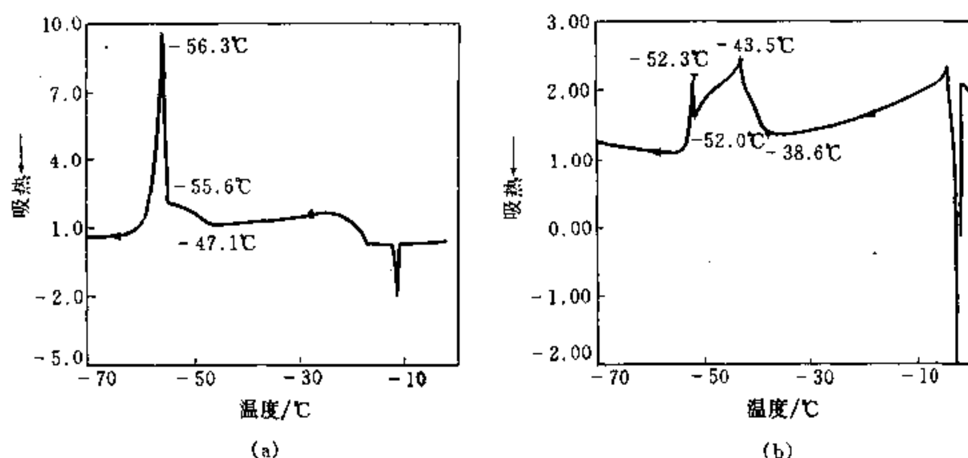


图 8-26 威士忌酒第1次（a）和第2次（b）降温的DSC曲线[41]

试样名称 威士忌酒

实验条件 试样量 0.01mg；降温速率 2℃·min^{-1}；把降温到 -65℃的威士忌酒回复到室温后，测定二次降温的DSC曲线。

测试结果：

· 试第1次降温时，-39℃开始放热，出现冰晶；-52℃出现第2段放热，原因不详。不同商标的威士忌酒 -52℃的峰高不同，峰越高口感越好。

· 试第2次降温时，出现冰晶的放热现象被抑制，第2峰变尖锐；再次进行重复的降温实验时，只剩下第2峰。只有第2峰的酒醇香可口。

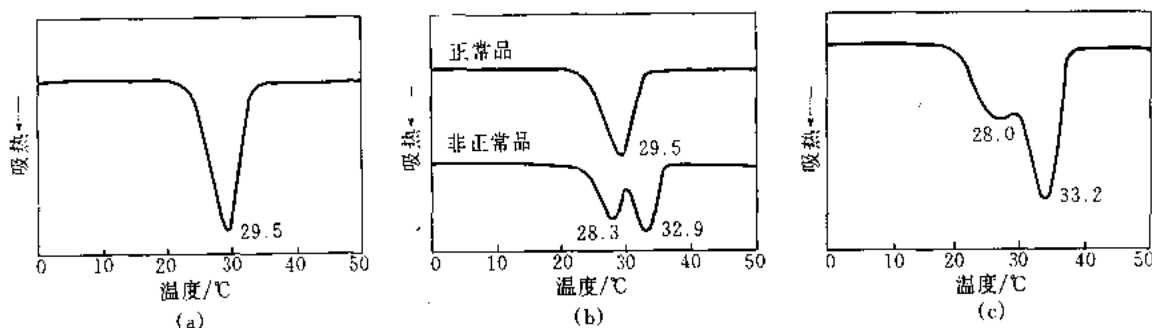


图 8-27 几种巧克力的DSC曲线[41]

试样名称 （a）奶油巧克力；（b）正常品与非正常品；（c）共晶态奶油巧克力

试样量 1mg；升温速率 5℃·min^{-1}，冷却到 -5℃以后开始升温；采用 KNO_3 作为温度和热量的标准。

测试结果：

· 图（a）此种巧克力在29.5℃呈现吸热峰。吸热峰形状越尖锐，吸热量越大，口感越好。

· 图（b）对于正品观察到可可脂Ⅴ型单一结晶在29.5℃呈现的1个熔化吸热峰；对于次品（带有脂肪花样）奶油巧克力，在25.3℃和32.9℃存在两个吸热峰，后一吸热峰温比Ⅴ型晶体熔点高，是属Ⅵ型晶体的熔化吸热峰。这说明晶型Ⅴ已有一部分转变为晶型Ⅵ。

· 图（c）对于含有耐热代用脂的巧克力，观察到25.0℃和33.2℃的两个吸热峰，确认其处于共晶态。

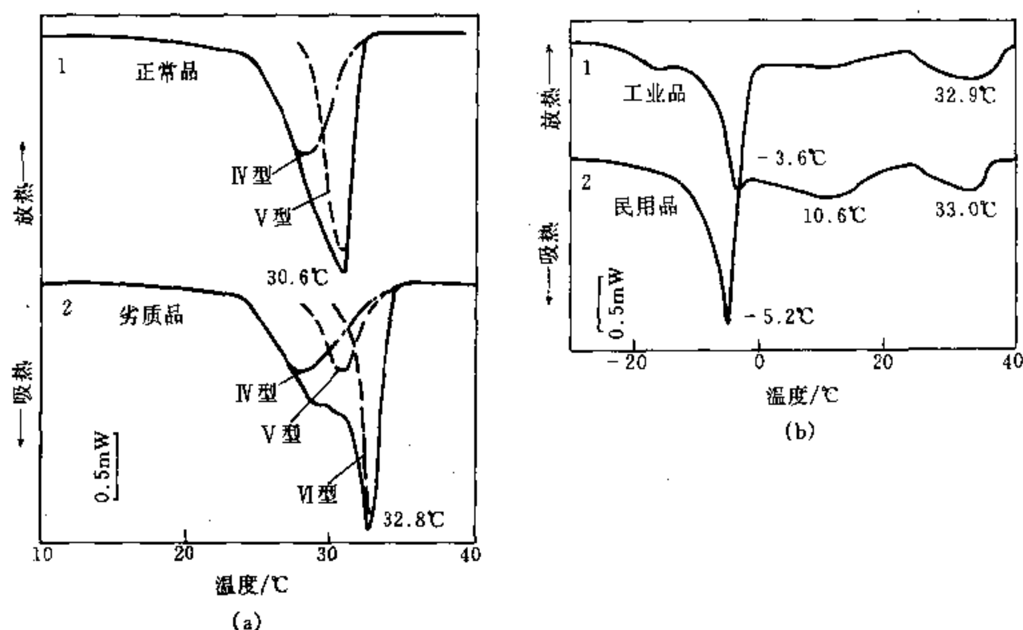


图 8-28　食用固体脂的 DSC 质量评价[41]

试样名称　(a) 巧克力 (明治制果公司); (b) 人造奶油 (日本油脂公司)

试样容器　铝坩埚; **仪器**　理学 Thermo plus 8230 型 DSC; **升温速率**　2℃·min^{-1}。

测试结果:

·图 (a) 在 30.6℃和 32.8℃的吸热峰分别表示试样中以Ⅴ型和Ⅵ型为主晶体的熔化。两者均存在不同的类型。可按正规分布曲线分解多晶型的熔化峰 (图中以虚线表示)。正品巧克力, 以Ⅴ型为主, 混有Ⅳ型结晶, 按图 a (1) 虚线, Ⅳ型和Ⅴ型的熔点分别为 27.3℃和 30.6℃; 而次品则以Ⅵ型为主, 混有一定量的Ⅳ型和Ⅴ型。

·图 (b) 人造奶油系由多种成分油脂构成, 无法确定每个峰的所属特定成分, 但民品在 10.6℃的峰比工业品更明显。这可能是由于工业品比民品三酰丙三醇晶体具有更大的范德华结合力, 不加热到 33℃难以破坏此种结合力。

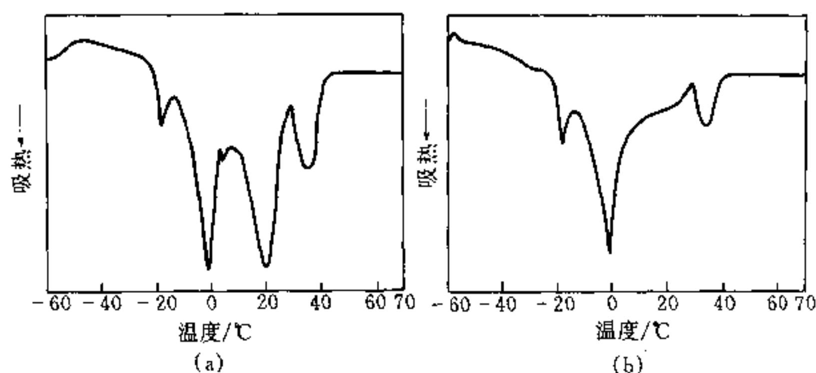


图 8-29　奶油的升温 DSC 曲线[41]

试样名称　(a) 奶油; (b) 人造奶油

试样量　10mg; **升温速率**　10℃·min^{-1}; 从 -70℃开始升温。

测试结果:

·奶油和人造奶油都含有 15%的水, 0℃左右呈现冰熔化的吸热峰。

·奶油在 -20、+20、+38℃有吸热峰; 人造奶油在 -20、+38℃有吸热峰, 无 +20℃的吸热峰。

·奶油和人造奶油都有 +38℃的吸热峰, 均系以饱和脂肪酸为主的甘油三酸酯的熔化。

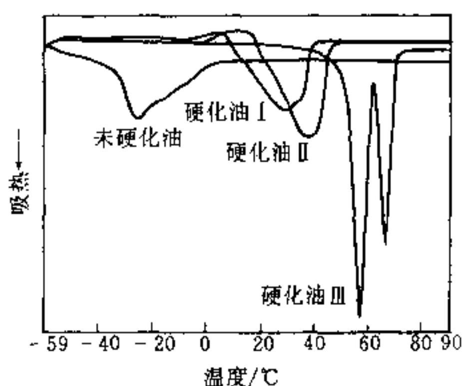


图 8-30 加氢大豆油的升温 DSC 曲线[41]

试样名称 加氢大豆油脂；升温速率 10℃·min^{-1}；试样在70℃熔化后放入 DSC 装置处于 -70℃的试样容器中

测试结果：

· 可用 DSC 法测定大豆油的加氢程度，以往通常是采用碘值法、固体脂含量法或硬度法测定。

· 未硬化大豆油的 DSC 曲线在 -28℃呈现明显的吸热峰，到5℃完全熔化。

· 硬化油Ⅰ的硬脂酸比未硬化油多2%，形成41%反油酸。相应的甘油三酸酯的熔化温度升高，在常温下是固体。未硬化油Ⅰ的熔点为31℃。

· 进一步加氢的硬化油Ⅱ，除反油酸外，尚含很多饱和硬脂酸，因而熔化峰温升高，熔点37℃。

· 对于甘油三酸酯中的不饱和脂肪酸均已饱和的硬化油Ⅲ来说，DSC 曲线由两个吸热峰构成，与甘油三酸酯不同，这可能是由于在升温过程中甘油三酸酯转变成更为稳定的类型，熔点为67℃。

第三节 棕榈油、椰子油的热分析曲线

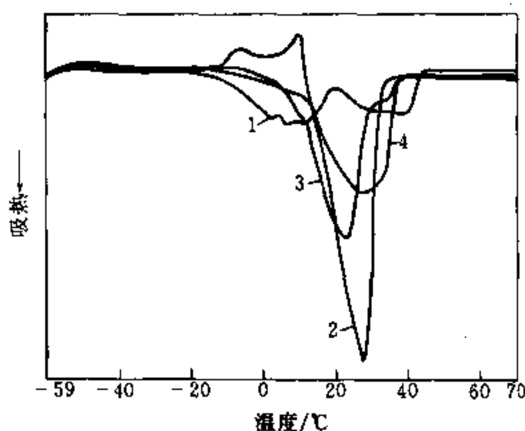


图 8-31 棕榈油/椰子油酯交换油升温 DSC 曲线
——物理性质改性的评价[41]

试样名称 1—棕榈油；2—椰子油；3—椰子-棕榈油（混合油）；4—椰子-棕榈油（酯交换油）

升温速率 10℃·min^{-1}；试样在70℃熔化后放入 DSC 装置处于 -70℃的试样容器中。

测试结果：

· 棕榈油的 DSC 曲线在（-10~20)℃，(20~42)℃呈现两个吸热峰。

· 椰子油的 DSC 曲线只在（10~30)℃呈现1个吸热峰。

· 棕榈油、椰子油混合油的 DSC 曲线，在棕榈油的两个吸热峰间呈现1个椰子油的吸热峰。

· 由酯交换油的 DSC 曲线可以看出，它是熔化温度范围比混合油更广的热可塑性油脂。

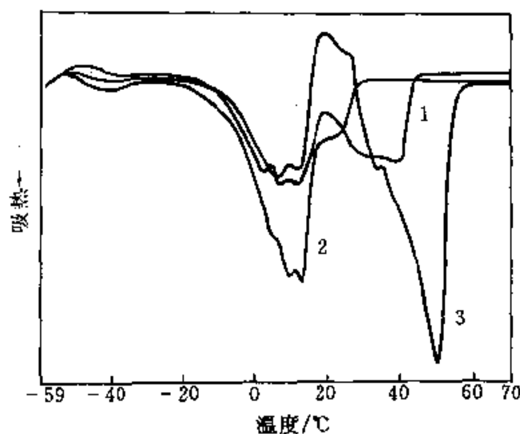


图 8-32 不同馏分的棕榈油的升温 DSC 曲线
——油脂分馏的评价[41]

试样名称 1—棕榈油；2—棕榈甘油三油酸酯；3—棕榈甘油三硬脂酸酯

升温速率 10℃·min^{-1}；试样在 70℃熔化后放入 DSC 装置处于 -70℃的试样容器中。

测试结果：

·棕榈油分馏前原试样的 DSC 曲线呈现（-10~20)℃和（20~42)℃两个吸热峰，两者熔化热大体相同。

·由棕榈油分馏出的甘油三油酸酯，其主要成分是棕榈油的低熔点部分（DSC 曲线在（-10~20)℃范围吸热峰比例增大），并含有少量高熔点部分。

·分馏出的甘油三硬脂酸酯，主要成分是高熔点部分（DSC 曲线 20℃~42℃的吸热峰明显增大），并含有少量低熔点部分。

第四节 米、淀粉、明胶、蛋白、动物脏器以及苯茵烷的热分析曲线

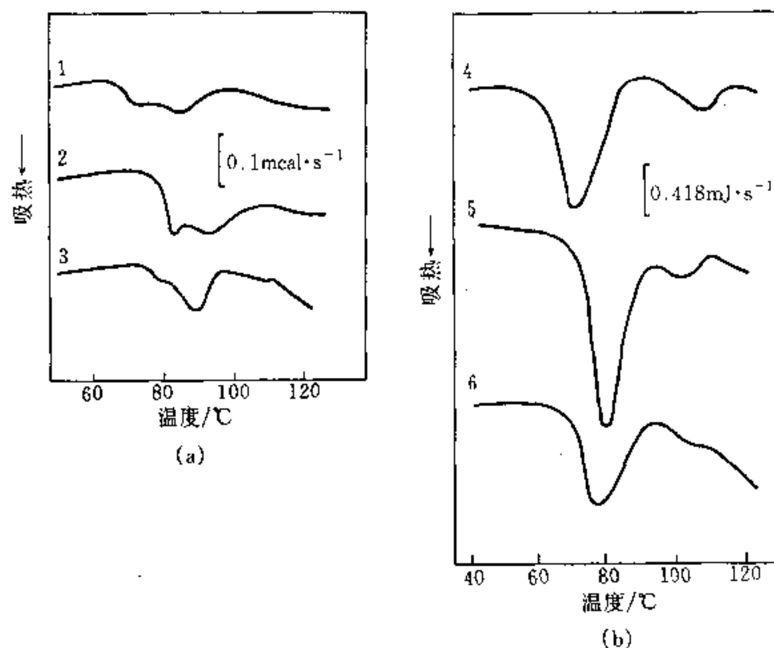


图 8-33 米粒和米粉在有水存在时的升温 DSC 曲线[41]

试样名称 1—日本产大米粒；2—台湾产大米粒；3—湿热处理的日本产大米粒；4—日本产大米粉；5—台湾产大米粉；6—湿热处理的日本产大米粉

实验条件 湿热处理日本产大米 3 粒(大约 80mg)加水 120mg,湿热处理日本产大米米粉 200mg 加水 200mg;湿热处理方法 把大米粒或大米粉在高压锅中,保持相对湿度 100%的条件下,115℃加热 60min;仪器 真空理工 BSC-1 型 DSC;升温速率 1.0℃·min^{-1}

测试结果：

·大米粒样品由两种米粒的 DSC 曲线均观测到两个吸热峰。台湾大米的吸热峰比日本大米高。这说明,台湾产大米粒比日本产大米粒糊化要困难一些。

·经湿热处理的大米粒的 DSC 曲线两者相似。

·日本大米粉 DSC 曲线的吸热峰在 72℃,台湾大米粉的吸热峰在 81℃。分别与大米粒 DSC 曲线的 74℃和 82℃的吸热峰温接近。然而,对于米粉没有观察到大米粒的高温峰,均变成 1 个峰,这可能是米粉淀粉可在低温糊化。

·湿热处理日本大米粉 DSC 曲线的吸热峰,接近于台湾大米粉的吸热峰。这是湿热处理后日本大米淀粉中的微晶及非晶状态发生变化,转变成难于糊化的状态。

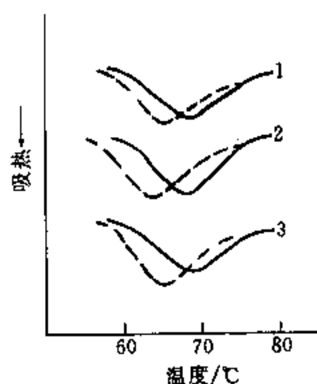


图 8-34 小麦淀粉糊化的 DTA(DSC)曲线[41]

——小麦中的淀粉 ---- 单独分离出的淀粉

(小麦粉中蛋白质的质量分数:1—12.9%;

2—10.8%;3—10.5%)

试样名称 小麦中的淀粉及单独分离出的淀粉

实验条件 向约为 3mm×3mm×2mm 的试样中加入少量水后密封在铝容器中进行 DTA 或 DSC 测定。

测试结果:

· 淀粉中蛋白质的质量分数为:12.9%,10.8%,10.5%时,不影响淀粉的糊化结果。小麦中的淀粉与单独分离出的淀粉相比,其糊化峰温升高(3~4)℃,这说明面粉中淀粉的糊化受到组织结构等因素的影响。

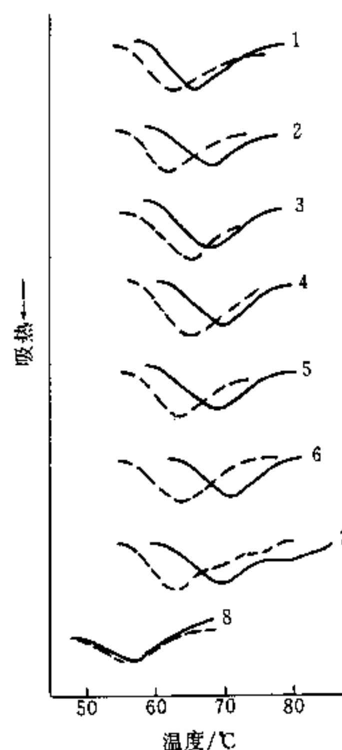


图 8-35 鸡蛋面中淀粉糊化的 DTA(DSC)曲线[41]

——鸡蛋面中的淀粉 ---- 单独分离出的淀粉

试样名称 1—细面条;2—挂面;3—凉面条;4—干面条;5—生面条;6—中国汤面;7—荞麦面条;8—细粉末

实验条件 向约为 3mm×3mm×2mm 的试样加入少量水后密封在铝容器中进行 DTA 或 DSC 测定。

测定结果:

· DTA(DSC)曲线的形状相互差别不大,但其糊化温度,因鸡蛋面的种类不同而异,特别是与其中的灰分含量关系较大,如灰分为 0.8%的细面条,比另几种试样的糊化温度低,约为(59~60)℃,含灰分 3%~4%的挂面、凉面条、生面条的糊化温度要比细面条稍高,约为(61~64)℃,这是由于小麦中的蛋白质与在加工中添加的盐分互相作用,使其糊化温度升高。

· 细粉末的 DTA 曲线呈现较宽的吸热峰,但其吸热峰较小,这可能与细粉末在加工过程受到较强的热处理,而使其淀粉已经糊化有关。

· 中国汤面由于在加工中添加碳酸盐,其糊化温度有较大的升高。

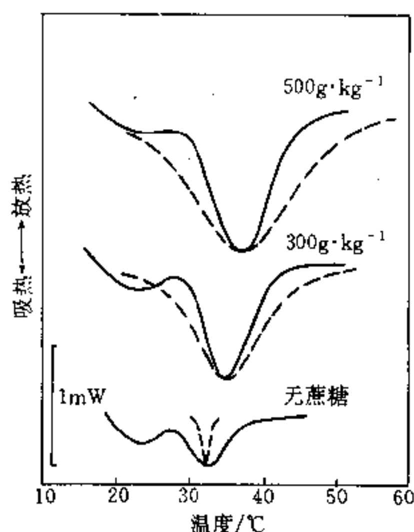


图 8-36　含 10%明胶凝胶的升温 DSC 曲线[41]

点线为根据交联模型计算的理论曲线

试样名称　含 10%明胶的凝胶

升温速率　0.582℃·min^{-1}。

测试结果：

·溶胶-凝胶转变温度及其转变焓随所加蔗糖量而升高，认为添加蔗糖形成新的氢键交联。

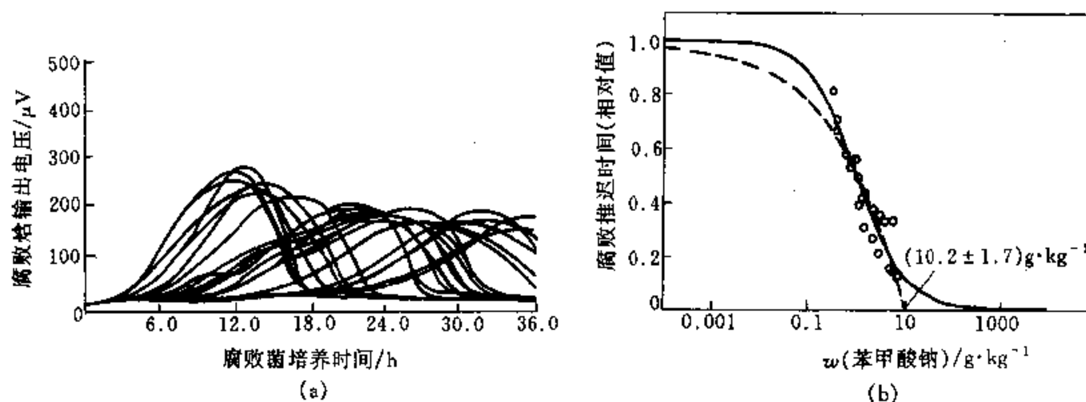


图 8-37　含不同量苯甲酸钠煮豆腐败的 DTA 曲线（a）与苯甲酸钠防腐作用曲线（b）[41]

试样名称　煮豆

试样量　10 粒大豆；平均质量　(2.22±0.05)g

试验方法　放在玻璃容器中，添加不同量的防腐剂苯甲酸钠，然后用高压锅在 120℃处理 20min，冷却到室温，再加入腐败菌种测量其腐败放热焓。仪器　日本医化 H-201 型 Bio thermo Aralyzer

测试结果：

·本实验可说明煮豆的保存性能。随着防腐剂苯甲酸钠含量的增加（0～5.6 g·kg^{-1}），DTA 曲线呈现腐败放热的峰值时间延长，抑制腐败效果增强。

·根据上述实验数据可求出腐败速度，由腐败速率与防腐剂浓度图可求出防腐剂有效抑制腐败的最低量为（10.2±1.7）g·kg^{-1}。

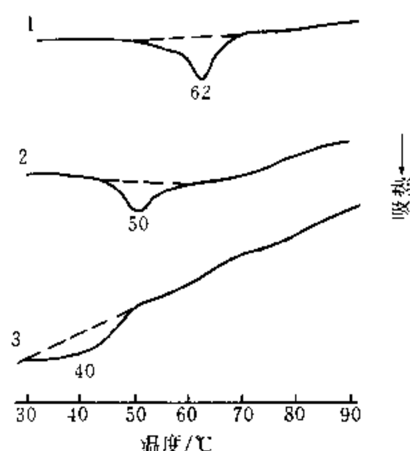


图 8-38　几种肉的肌浆球蛋白的升温 DSC 曲线[41]

试样名称　1—兔；2—鲤鱼；3—海扇

试样量　20mg；蛋白质浓度　5%；升温速率　10℃·min⁻¹；温度范围　(10～90)℃；坩埚　铝；参比物　水

测试结果：

· 几种肉的肌浆球蛋白的吸热特性明显不同，因此可按其吸热特性选择不同种肉最佳的加工处理温度。

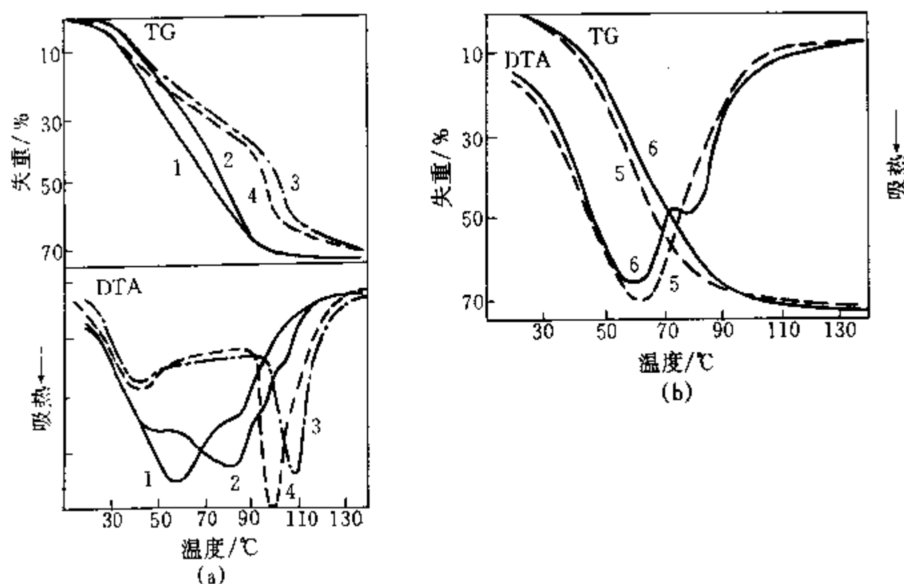


图 8-39　几种动物脏器（a）及猪肘子肉（b）的 TG-DTA 曲线[41]

试样名称　1—鼠心脏；2—鼠脾脏；3—鼠肝脏；4—鸡肝脏；5—老肉；6—正常肉

试样量　(25～26) mg；升温速率　2.5℃·min⁻¹；气氛　流动空气，流速　65ml·min⁻¹。

测试结果：

· 图（a）在升温过程各脏器大致分两步失重。DTA 曲线在（40～60)℃有吸热峰，这时的起始失重是由自由水的蒸发；而后的高温失重是结合水的蒸发。根据结合水和自由水的特征，可了解脏器的功能信息。鼠的各脏器的自由水量按肝、脾、肾、心的顺序增多，每 1g 干重的脏器自由水量分别为(0.69±0.03)g、(1.02±0.05)g、(1.15±0.04)g、(1.66±0.1)g。心脏中的自由水为肝脏的自由水的 2.4 倍。

· 图（b）正常肉的 DTA 曲线在 75℃附近有变化，可区分自由水和结合水；而老肉连续蒸发，两个过程无明显分离，与正常肉有明显的差别。用这种方法，可以鉴别肉的质量。

· 图（b）每克干样自由水和结合水的量，老肉分别为 $1.85g\cdot g^{-1}$和 $0.68g\cdot g^{-1}$；正常肉为 $1.73g\cdot g^{-1}$和 $0.94g\cdot g^{-1}$。由此可见，老肉自由水增加、结合水减少。

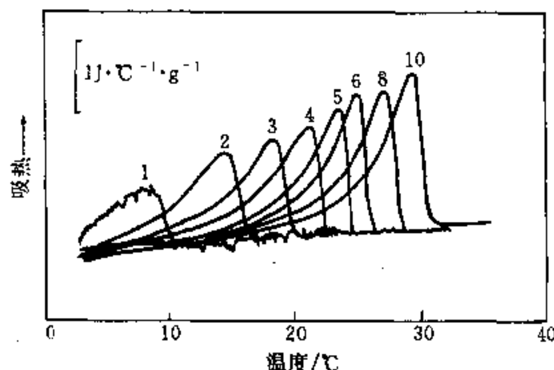


图 8-40 不同浓度 Na 型茱萸烷水溶液的 DSC 曲线[41]

(图中数字表示 Na 型茱萸烷的质量浓度/$g·L^{-1}$)

升温速率 0.5$℃·min^{-1}$

测试结果：

·多糖可用作食品的凝胶化试剂和增粘剂，改变温度可引起这类物质结构和状态的变化，如溶胶-凝胶转变。

·在 (1～0.12)$℃·min^{-1}$升温速率范围内，DSC 曲线峰形状及峰温不变。降温得到与升温实验完全一样的焓变放热峰值。也就是说，在这种条件下，体系在各个温度是处于平衡态。

·在上述浓度范围内，体系呈粘稠状，但未变成凝胶。在转变温度以上，粘度降低，呈溶液状。浓度不同时 DSC 曲线峰温及其峰面积都不同。

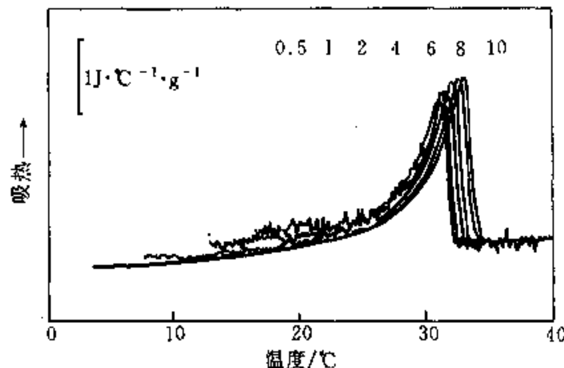


图 8-41 加有 NaCl 的不同浓度的茱萸烷的 DSC 曲线[41]

(NaCl 的浓度为 20mmol，图中的数字为 Na 型茱萸烷的质量浓度/g·L)

升温速率 0.5$℃·min^{-1}$

测试结果：

·在 NaCl 浓度为 20$mmol·L^{-1}$的条件下，改变茱萸烷的浓度时，由于 Na^+ 离子的浓度相同，DSC 曲线的变动不明显。

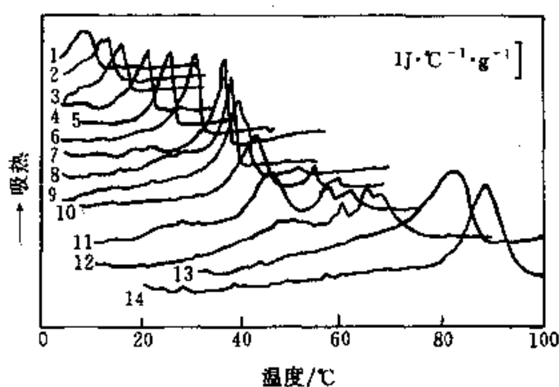


图 8-42 NaCl 浓度对 Na 型茱萸烷热转变的影响[41]

(茱萸烷质量浓度为 1$g·L^{-1}$)

NaCl 浓度为 1—0；2—1；3—2；4—5；5—10；6—20；7—50；8—60；9—70；10—80；11—90；12—100；13—150；14—200$mmol·L^{-1}$，升温速率 0.5$℃·min^{-1}$

测试结果：

·随着 NaCl 浓度的增大，DSC 曲线峰温升高。当 NaCl 浓度超过 60$mmol·L^{-1}$时，DSC 曲线呈现多重峰，150$mmol·L^{-1}$以上则观察到一个大的吸热峰。在室温时，盐浓度为 60$mmol·L^{-1}$时，体系为柔软的凝胶，而在 100$mmol·L^{-1}$，则变成较坚固的凝胶。Na^+离子浓度增加，茱萸烷分子之间的相互作用增强，形成凝胶网络。也就是说，随着食盐浓度的增加，凝胶的硬度发生变化。因此，根据食盐的浓度可改变凝胶的硬度。

参 考 文 献

1 凌关庭，王亦芸，唐述潮．食品添加剂手册（上册）．北京：化学工业出版社，1989：287

2 Heilbron I等．中国科学院自然科学名词编订室译．汉译海氏有机化合物辞典（Ⅰ）．北京：科学出版社，1964：386

3 王箴等．化工辞典（第二版）．北京：化学工业出版社，1979：321

4 Liptay G编．翁祖琪译．热分析图谱集．江苏江阴长泾仪器厂，1978：130

5 Heilbron I等．中国科学院自然科学名词编订室译．汉译海氏有机化合物辞典（Ⅳ）．北京：科学出版社，1964：545

6 天津轻工业学院食品工业教学研究室编．食品添加剂（修订版）．北京：中国轻工业出版社，1993：20

7 Liptay G编．翁祖琪译．热分析图谱集．江苏江阴长泾仪器厂，1978：133

8 金时俊编．食品添加剂——现状、生产、性能、应用．上海：华东化工学院出版社，1992：314

9 章思规等．精细有机化学品技术手册（下）．北京：科学出版社，1992：999，1524

10 章思规等．精细有机化学品技术手册（下）．北京：科学出版社，1992：1070

11 段木干等．化学化工药物大辞典．台中市：人文出版社有限公司，1985：3372

12 章思规等．精细有机化学品技术手册（下）．北京：科学出版社，1992：1523

13 马同江，杨冠丰．新编食品添加剂手册．北京：农村读物出版社，1989：66

14 金时俊编．食品添加剂——现状、生产、性能、应用．上海：华东化工学院出版社，1992：292

15 潘功配编译．烟火药材料手册．南京：华东工程学院，1983：379

16 马同江，杨冠丰．新编食品添加剂手册．北京：农村读物出版社，1989：84

17 化学工业部天津化工研究院等编．化工产品手册（无机化工产品）．北京：化学工业出版社，1982：313

18 Heilbron I等．中国科学院自然科学名词编订室译．汉译海氏有机化合物辞典（Ⅰ）．北京：科学出版社，1964：902

19 Heilbron I等．中国科学院自然科学名词编订室译．汉译海氏有机化合物辞典（Ⅱ）．北京：科学出版社，1964：870

20 凌关庭，王亦芸，唐述潮．食品添加剂手册（上）．北京：化学工业出版社，1989：260

21 凌关庭，王亦芸，唐述潮．食品添加剂手册（上）．北京：化学工业出版社，1989：190

22 范继善等．实用食品添加剂．天津：天津科学技术出版社，1993：41

23 化学工业部天津化工研究院等编．化工产品手册（无机化工产品）．北京：化学工业出版社，1982：421

24 段木干．化学化工药物大辞典．台中市：人文出版社有限公司，1985：2715

25 Liptay G编．翁祖琪译．热分析图谱集．江苏江阴长泾仪器厂，1978：55

26 化学工业部天津化工研究院等编．化工产品手册（无机化工产品）．北京：化学工业出版社，1982：474

27 化学工业部天津化工研究院等编．化工产品手册（无机化工产品）．北京：化学工业出版社，1982：472

28 马同江，杨冠丰．新编食品添加剂手册．北京：农村读物出版社，1989：251

29 章思规等．精细有机化学品技术辞典（下）．北京：科学出版社，1992：1575

30 范继善等．实用食品添加剂．天津：天津科学技术出版社，1993：71

31 天津轻工业学院食品工业教学研究室编．食品添加剂（修订版）．北京：中国轻工业出版社，1993：153

32 凌关庭，王亦芸，唐述潮．食品添加剂手册（上）．北京：化学工业出版社，1989：39

33 范继善等．实用食品添加剂．天津：天津科学技术出版社，1993：282

34 蔡正千，席于烨，胡建平，胡晓文．江苏化工，1992；(3)：51

35 化学工业部天津化工研究院编．化工产品手册（无机化工产品）．北京：化学工业出版社，1982：455

36 马同江，杨冠丰．新编食品添加剂手册．北京：农村读物出版社，1989：102

37 《中国化工产品大全》编委会．中国化工产品大全（下）．北京：化学工业出版社，1994：551

38 天津轻工业学院食品工业教学研究室编．食品添加剂（修订版）．北京：中国轻工业出版社，1993：73

39 金时俊编．食品添加剂——现状、生产、性能、应用．上海：华东化工学院出版社，1992：120

40 凌关庭，王亦芸，唐述潮．食品添加剂手册（上）．北京：化学工业出版社，1989：57

41 日本熱測定学会编．应用热分析．东京：日刊工业新闻社，1996

第九章　医药品、生物体、木材及其成分的热分析曲线

第一节　医药品的热分析曲线

这部分收录以国产为主的74种药物的热分析曲线（DSC或TG曲线）。测定其失水温度、熔点（以熔融吸热峰的外推始点 T_e 表示）和分解温度（以始点 T_i 表示）等。实验是在氮气氛下（流速 $30mL \cdot min^{-1}$）用Perkin-Elmer的7系列热分析仪进行的，通常试样量约1mg，升温速率 $10℃ \cdot min^{-1}$。凡按上述条件测定，均不再重述。试样除特殊注明者外，均由上海医药工业研究院提供。

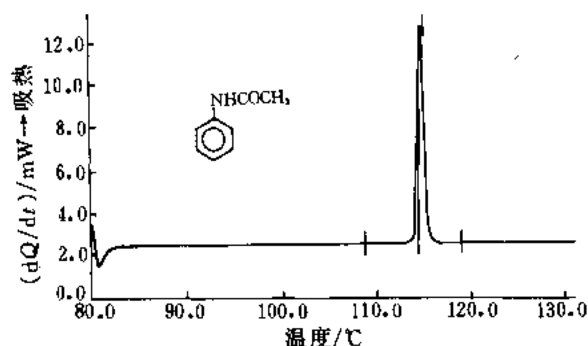


图9-1　乙酰苯胺的DSC曲线

试样名称　乙酰苯胺，Acetanilide；量程（0~15）mV

测试结果：

·熔点　114.2℃。

[备注]

乙酰苯胺用作中国药典规定的毛细管法测定药物熔点的标准。

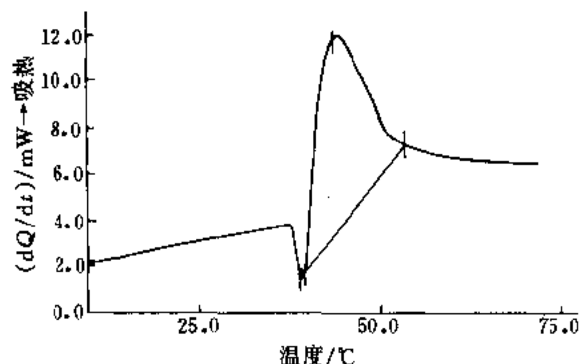


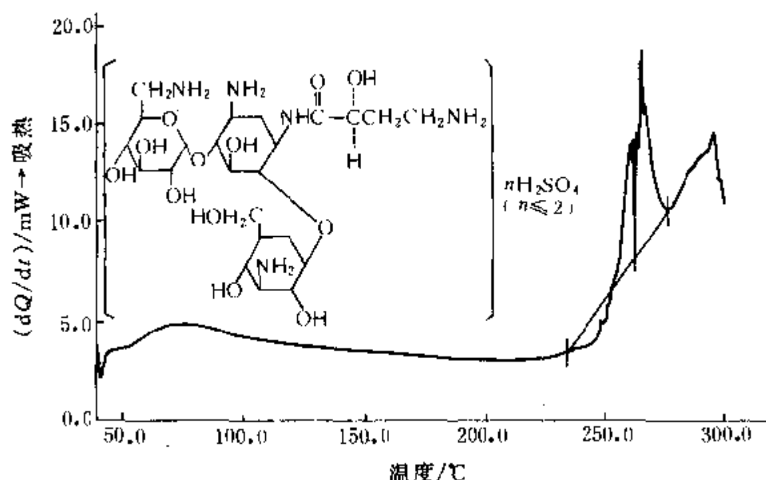
图9-2　羊毛脂的DSC曲线

试样名称　羊毛脂，Adeps lanae

升温速率　$20℃ \cdot min^{-1}$；量程　0~12mW

测试结果：

·熔点　39.6℃



试样名称　硫酸丁胺卡那霉素，Amikacin sulfate

试样量　4.560mg；量程　0~20 $ml \cdot min^{-1}$

测试结果：

·熔点　262.0℃

图9-3　硫酸丁胺卡那霉素的DSC曲线

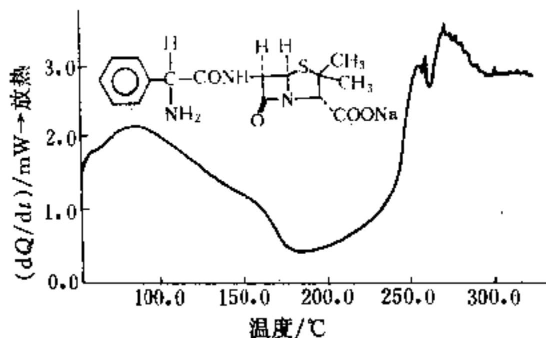


图 9-4 氨苄青霉素钠的 DSC 曲线

试样名称 氨苄青霉素钠，Ampicillin sodium；试样量约 1mg；升温速率 20.0℃·min⁻¹；量程 0~5mW

测试结果：

· 无熔点，温度高于 240℃，逐渐分解。

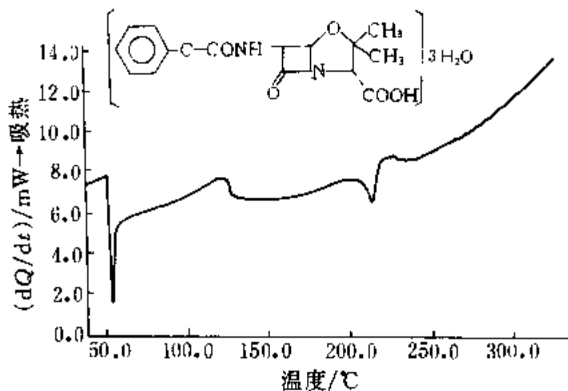


图 9-5 三水氨苄青霉素的 DSC 曲线

试样名称 三水氨苄青霉素，Ampicillin trihydrate

升温速率 20℃·min⁻¹；量程 0~15mW

测试结果：

· 失结晶水 101.9℃

· 分解温度 208.3℃

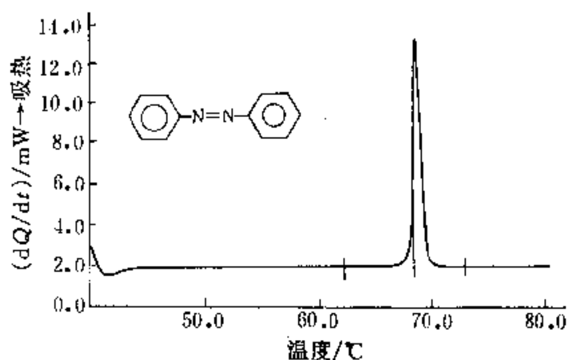


图 9-6 偶氮苯的 DSC 曲线

试样名称 偶氮苯，Azobenzene；量程 0~16mW

测试结果：

· 熔点 68.4℃。

[备注]

偶氮苯用作中国药典规定的毛细管法测定药物熔点的标准。

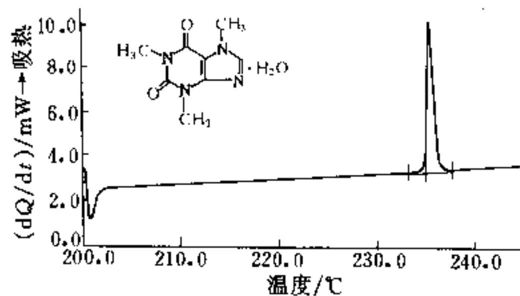


图 9-7 咖啡因的 DSC 曲线

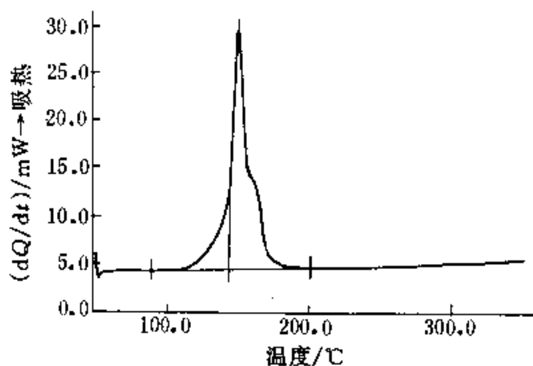
试样名称 咖啡因，Caffeine；量程 0~12mW

测试结果：

· 熔点 234.9℃

[备注]

咖啡因用作中国药典规定的毛细管法测定药物熔点的标准。



试样名称 硫酸钙，Calcium Sulfate；分子式 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

升温速率 20.0℃·min⁻¹；量程 0~35mW

测试结果：

· 失水峰 144.1℃。

[备注]

硫酸钙也称生石膏，加热到 144℃，脱水变成烧石膏，反应式为 $2CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{\triangle} 2CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O + 3H_2O$

图 9-8 硫酸钙的 DSC 曲线

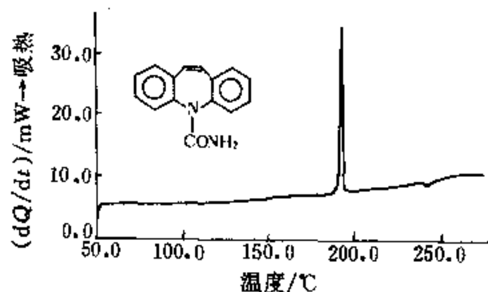


图9-9 卡马西平的DSC曲线

试样名称 卡马西平，Carbamazepine；量程 0～40mW

测试结果：

·熔点 190.9℃。

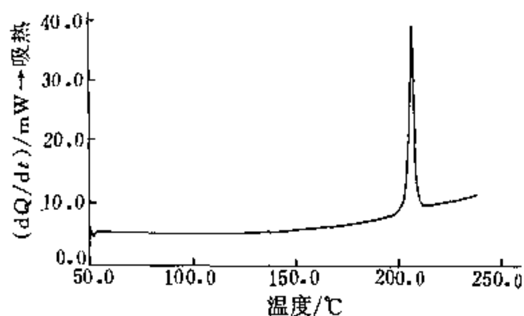


图9-10 羧甲半胱的DSC曲线

试样名称 羧甲半胱，Carbocisteine

结构式 $HOOCCH_2SCH_2CH(NH_2)COOH$；量程 0～40mW

测试结果：

·熔点 205.3℃

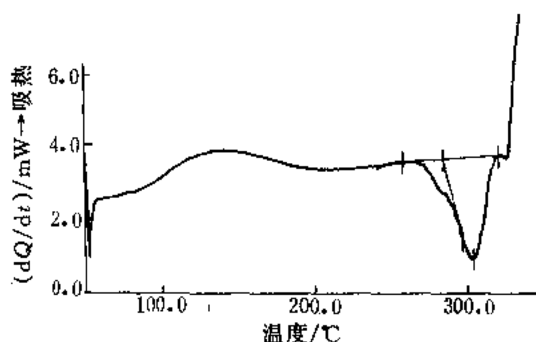


图9-11 羧甲纤维素的DSC曲线

试样名称 羧甲纤维素，Carmellose

升温速率 20.0℃·min⁻¹；量程 0～10mW

测试结果：

·分解点 284.7℃

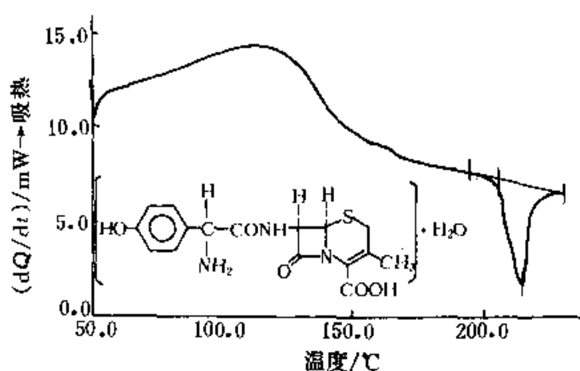


图9-12 头孢羟氨苄的DSC曲线

试样名称 头孢羟氨苄；Cefadroxil；量程 0～15mW

试样来源 上海延安制药厂

测试结果：

·分解温度 205.8℃。

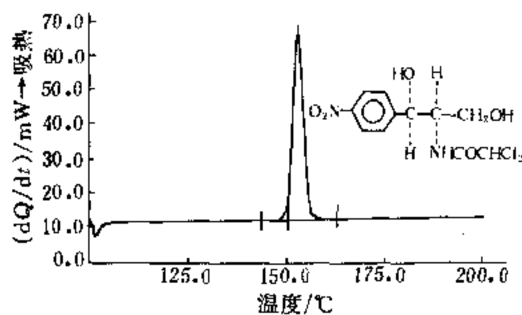


图9-13 氯霉素的DSC曲线

试样名称 氯霉素，Chloramphenicol

升温速率 20℃·min⁻¹；量程 0～70mW

测试结果：

·熔点 150.9℃。

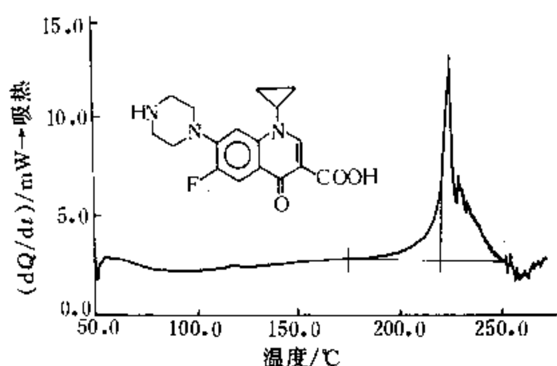


图 9-14 环丙沙星的 DSC 曲线

试样名称 环丙沙星，Ciprofloxacin；量程 0～15mW

测试结果：

- 熔点 220.1℃。

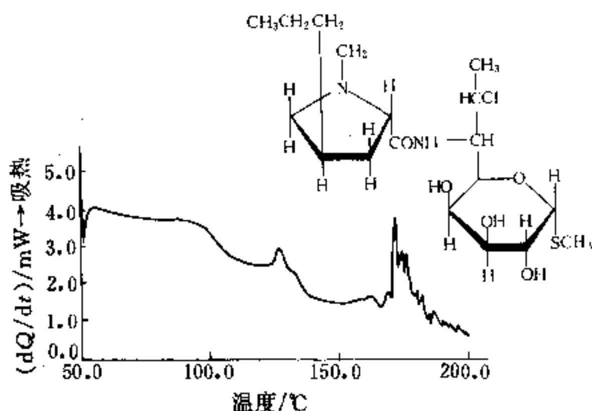


图 9-15 氯洁霉素的 DSC 曲线

试样名称 氯洁霉素，Chindamycin；量程 0～5mW

测试结果：

- 熔点 123℃。
- 分解温度 170℃。

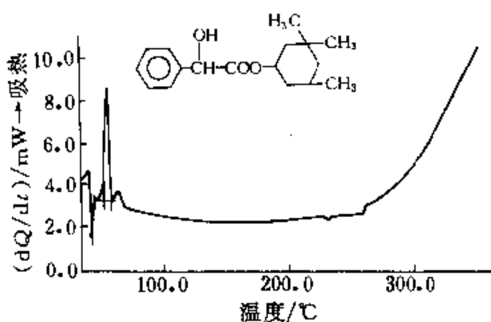


图 9-16 环扁桃酯的 DSC 曲线

试样名称 环扁桃酯，Cyclandelate

试样来源 上海延安制药厂

试样量 2.120mg；量程 0～12mW

测试结果：

- 熔点 52.9℃
- 试样不纯，表现有杂质峰。

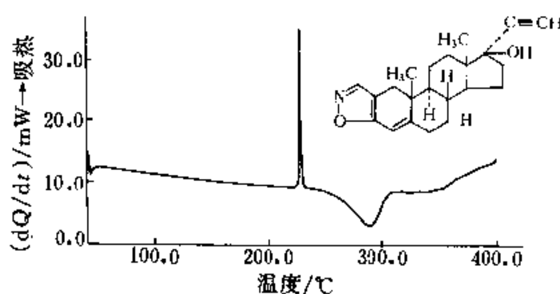


图 9-17 达那唑的 DSC 曲线

试样名称 达那唑，Danazol

升温速率 20℃·min^{-1}；量程 0～40mW

测试结果：

- 熔点 229.2℃。
- 分解点 264.5℃。

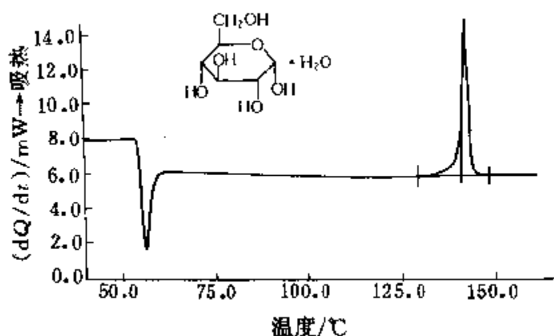


图 9-18 葡萄糖的 DSC 曲线

试样名称 葡萄糖，Dextrose

升温速率 20℃·min^{-1}；量程 0～16mW

测试结果：

- 熔点 141.0℃。

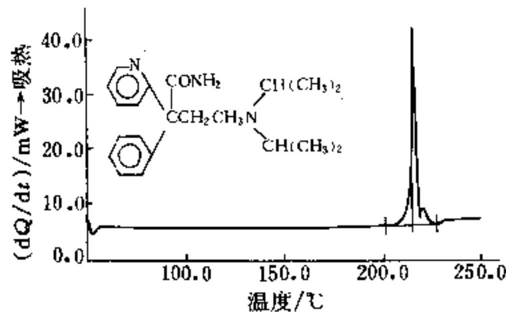


图 9-19 丙吡胺的 DSC 曲线

试样名称 丙吡胺，Disopyramide

升温速率 20.0℃·min^{-1}；量程 0～50mW

测试结果：

- 熔点 215.2℃。

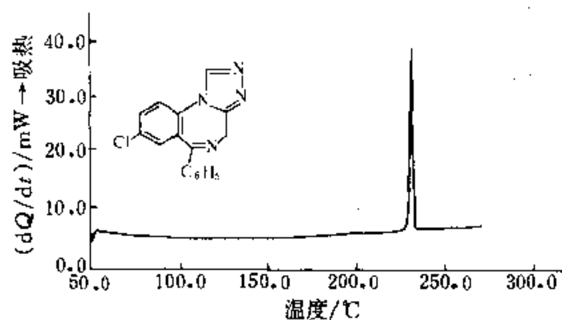


图 9-20　舒乐安定的 DSC 曲线

试样名称　舒乐安定，Estazolam；量程　0～40mW

测试结果：

・熔点　230.2℃。

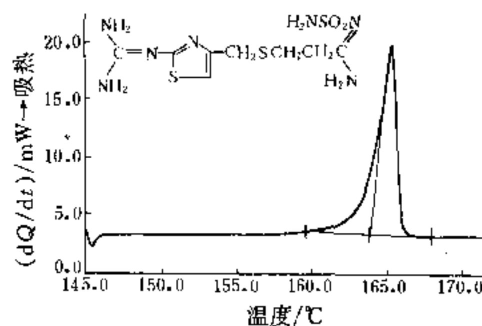


图 9-21　法莫替丁的 DSC 曲线

试样名称　法莫替丁，Famotidine

升温速率　5.0℃・min^{-1}；量程　0～25mW

测试结果：

・熔点　163.8℃

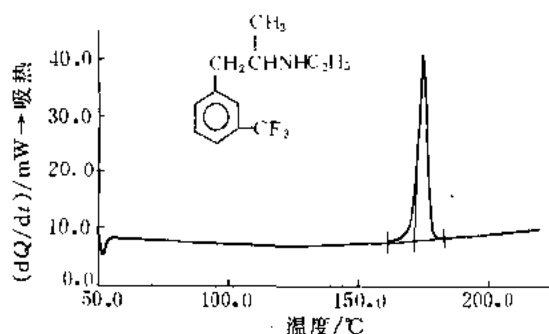


图 9-22　芬氟拉明的 DSC 曲线

试样名称　芬氟拉明，Fenfluramine

升温速率　20℃・min^{-1}；量程　0～40mW

测试结果：

・熔点　171.8℃

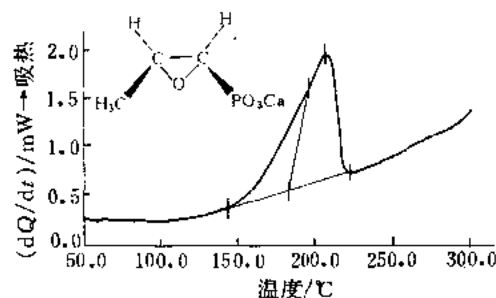


图 9-23　磷霉素钙的 DSC 曲线

试样名称　磷霉素钙，Fosfomycin calcium

试样量　0.790mg；量程　0～2.5mW

测试结果：

・熔点　182.2℃

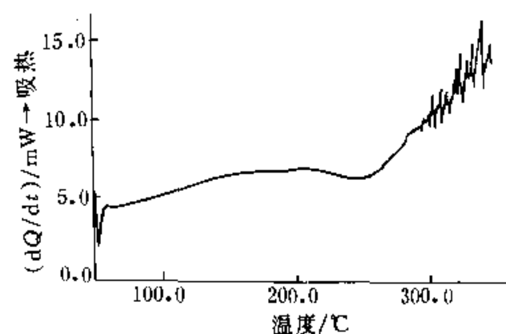


图 9-24　明胶的 DSC 曲线

试样名称　明胶，Gelatin

升温速率　20.0℃・min^{-1}；量程　0～20mW

测试结果：约 300℃分解。

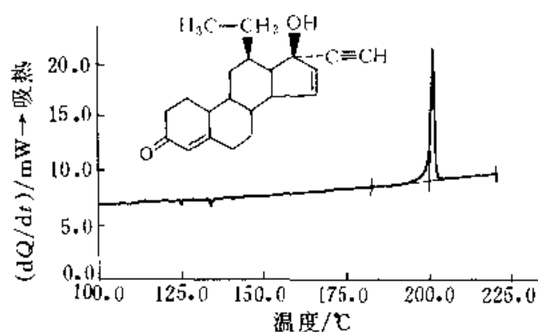


图 9-25　孕二烯酮的 DSC 曲线

试样名称　孕二烯酮，Gestodene；量程　0～25mW

测试结果：

・熔点　200.0℃。

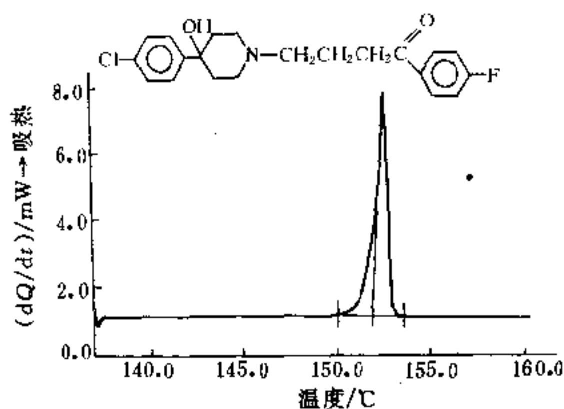


图 9-26 氟哌啶醇的 DSC 曲线

试样名称 氟哌啶醇，Haloperidol

升温速率 3.0℃·min⁻¹；量程 0～10mW

测试结果：

·熔点 151.9℃。

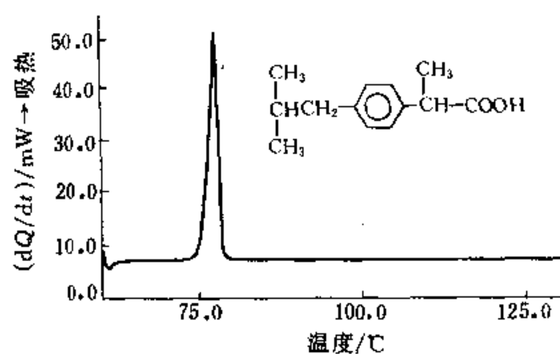


图 9-27 布洛芬的 DSC 曲线

试样名称 布洛芬，Ibuprofen

试样来源 意大利某公司产品；试样量 3.81mg；量程 0～60mW

测试结果：

·熔点 75.6℃。

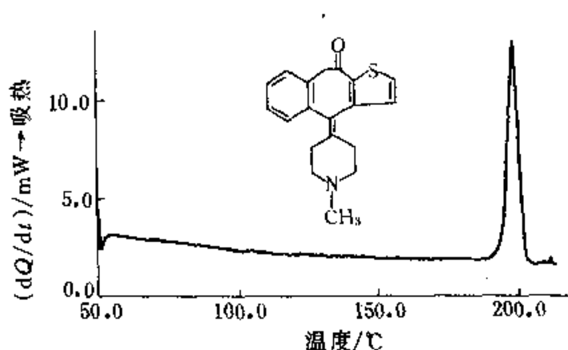


图 9-28 酮替芬的 DSC 曲线

试样名称 酮替芬，Ketotifen

试样来源 上海第十六制药厂；量程 0～15mW

测试结果：

·熔点 194.4℃。

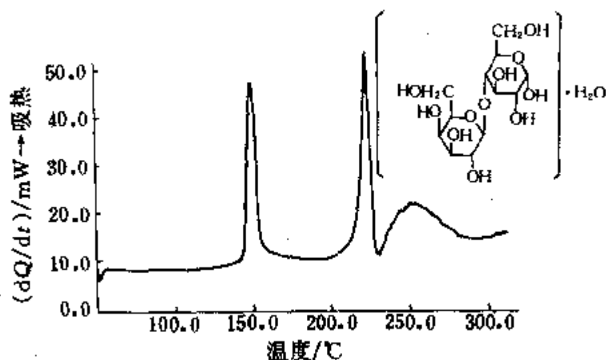


图 9-29 乳糖的 DSC 曲线

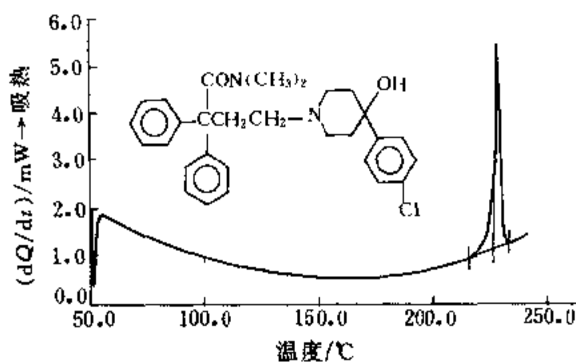
试样名称 乳糖，Lactose

升温速率 20.0℃·min⁻¹；量程 0～60mW

测试结果：

·熔点 146.4℃，219.8℃。

·分解点 231.9℃。



试样名称 洛哌丁胺，Loperamide

量程 0～6mW

测试结果：

·熔点 225.8℃。

图 9-30 洛哌丁胺的 DSC 曲线

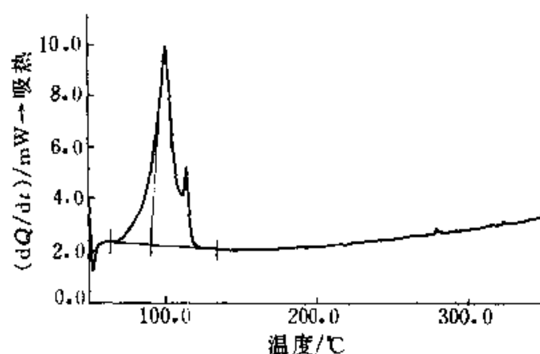


图 9-31　硬脂酸镁的 DSC 曲线

试样名称　硬脂酸镁，Magnesium Stearate；分子式$[C_{17}H_{35}COO]_2 \cdot Mg$；升温速率　20.0℃·min^{-1}；量程　0～12mW

测试结果：

·熔点　90.5℃

[备注]

硬脂酸镁是一种药用辅料，一般内含棕榈酸镁，故试样系混合物。

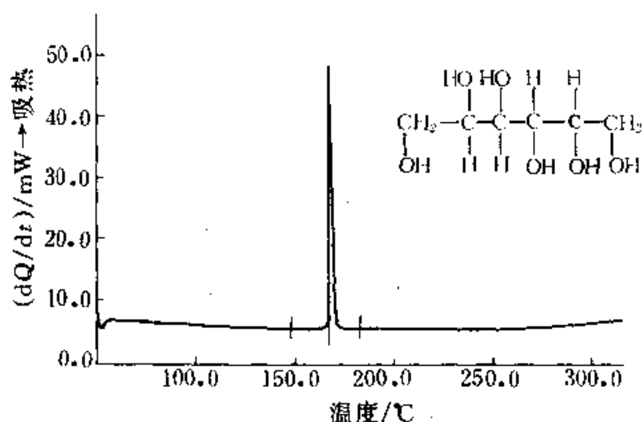


图 9-32　甘露醇的 DSC 曲线

试样名称　甘露醇，Mannitol；升温速率　20℃·min^{-1}；量程　0～60mW

测试结果：

·熔点　167.5℃。

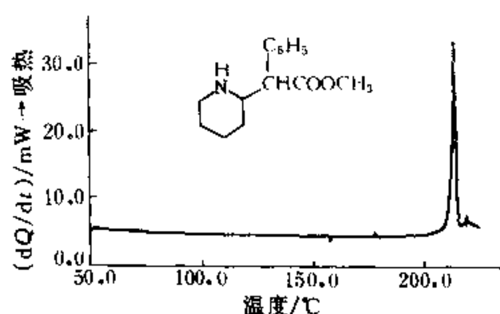


图 9-33　利他林的 DSC 曲线

试样名称　利他林，Methylphenidate

升温速率　5.0℃·min^{-1}；量程　0～35mW

测试结果：

·熔点　211.5℃。

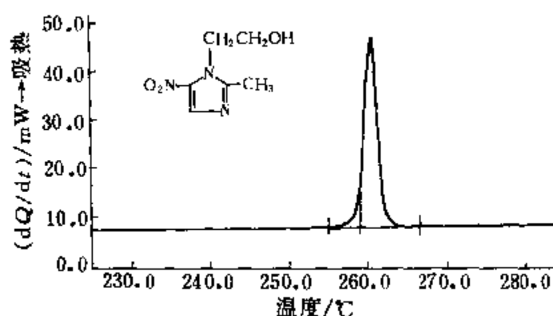


图 9-34　甲硝基咪唑的 DSC 曲线

试样名称　甲硝基咪唑，Metronidazole

升温速率 20.0℃·min^{-1}；量程　0～50mW

测试结果：

·熔点　259.0℃。

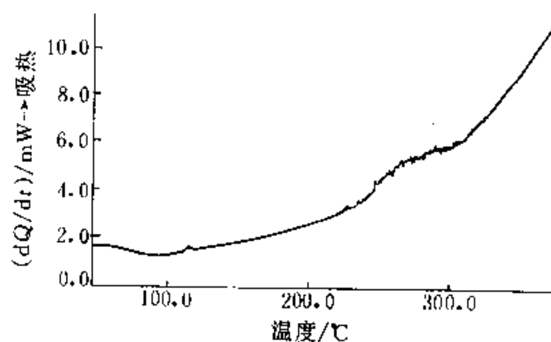
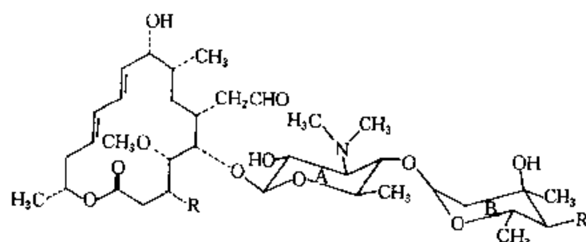


图 9-35　麦迪霉素的 DSC 曲线

试样名称　麦迪霉素，Midecamycin；试样量　1.880mg；量程　0～12mW

结构式



其中 R 为 $OCCH_2CH_3$（C=O）

测试结果：

· 约 250℃后分解。

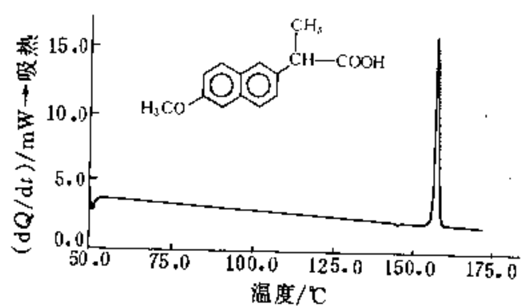


图 9-36　萘普生的 DSC 曲线

试样名称　萘普生，Naproxen；量程　0～20mW

测试结果：

· 熔点　156.1℃。

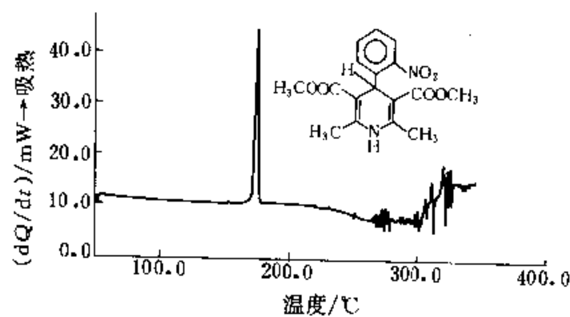


图 9-37　硝苯啶的 DSC 曲线

试样名称　硝苯啶，Nifedipine；量程　0～50mW

测试结果：

· 熔点　173.4℃。

· 约 260℃开始分解。

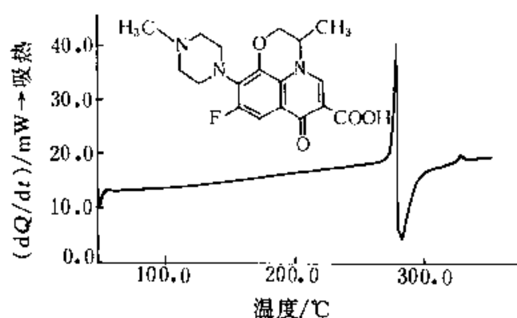


图 9-38 氧氟沙星的 DSC 曲线

试样名称 氧氟沙星，Ofloxacin

升温速率 20.0℃·min⁻¹；量程 0～50mW

测试结果：

· 熔点 274.8℃。

· 熔化后即分解。

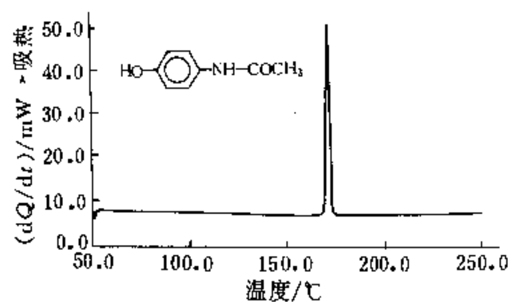


图 9-39 扑热息痛的 DSC 曲线

试样名称 扑热息痛，Paracetamol

试样量 3.2mg；量程 0～50mW

测试结果：

· 熔点 170.5℃。

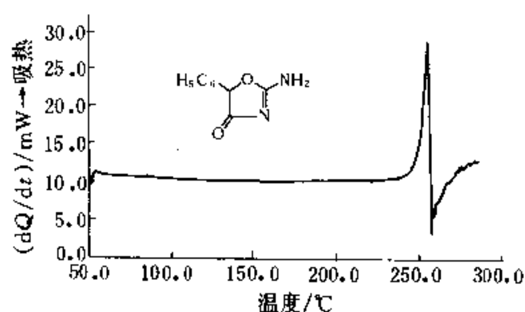


图 9-40 匹莫林的 DSC 曲线

试样名称 匹莫林，Pemoline；量程 0～30mW

测试结果：

· 熔点 251.0℃。

· 熔化即分解。

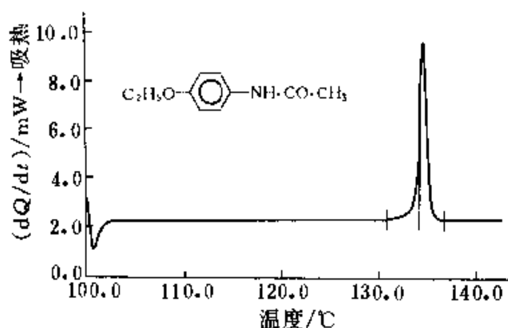


图 9-41 非那西丁的 DSC 曲线

试样名称 非那西丁，Phenacetin；量程 0～12mW

测试结果：

· 熔点 134.1℃。

[备注]

非那西丁用作中国药典规定的毛细管测定药物熔点的标准。

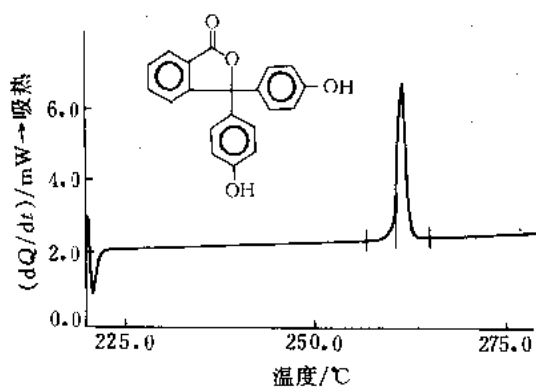


图 9-42 酚酞的 DSC 曲线

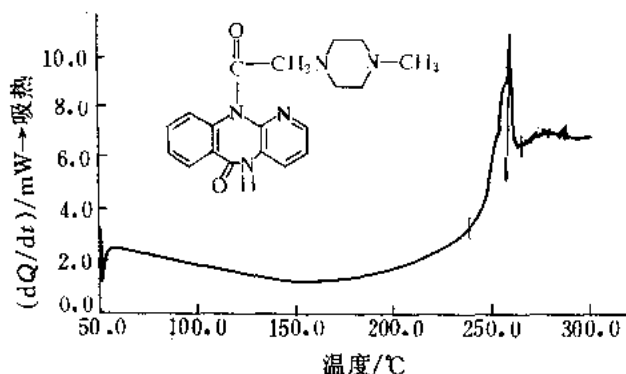
试样名称 酚酞，Phenolphthalein；量程 0～8mW

测试结果：

· 熔点 260.6℃。

[备注]

酚酞用作中国药典规定的毛细管法测定药物熔点的标准。



试样名称　哌仑西平，Pirenzepine；量程　0～14mW

测试结果：

·熔点　256.9℃。

图 9-43　哌仑西平的 DSC 曲线

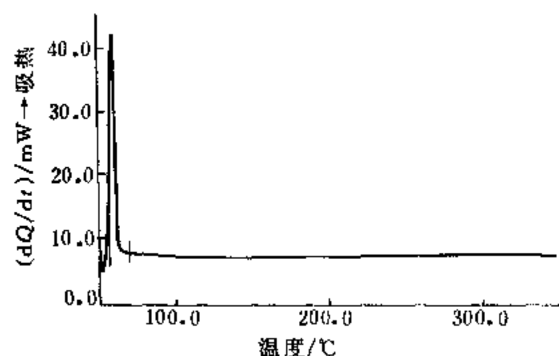


图 9-44　聚乙二醇的 DSC 曲线

试样名称　聚乙二醇，Polyethylene Glyol；结构式 $H(OCH_2CH_2)_nOH$　(n = 400，1000，…6000)；升温速率 20.0℃·min^{-1}；量程　0～50mW

测试结果：

·熔点　55.2℃。

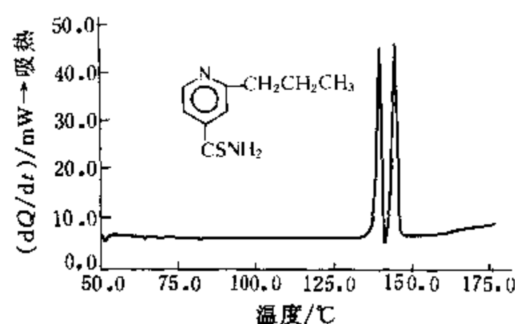


图 9-45　丙硫异烟胺的 DSC 曲线

试样名称　丙硫异烟胺，Protionamide；量程　0～50mW

测试结果：

·熔点　137.8℃，142.5℃。

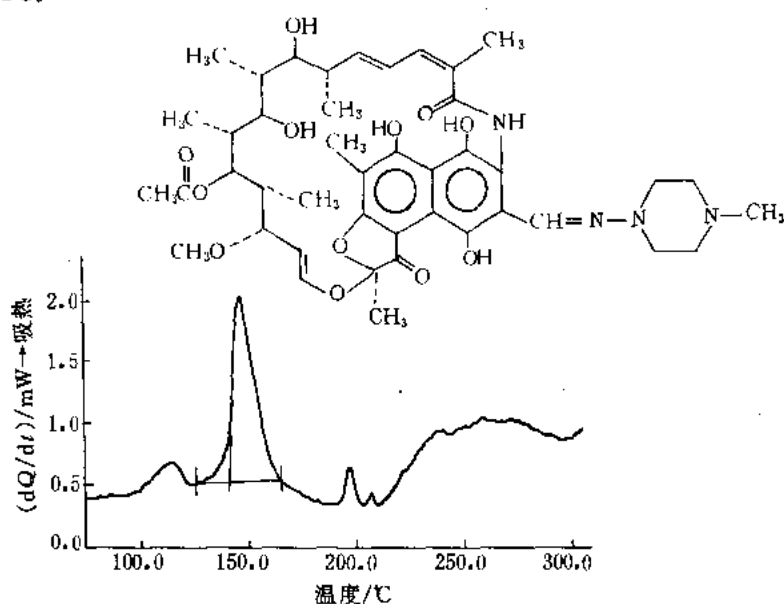


图 9-46　利福平的 DSC 曲线

试样名称　利福平，Rifampicin；升温速率　20.0℃·min^{-1}；量程　0～2.0mW

测试结果：

·熔点　141.1℃。

·样品不纯。

·温度高于 200℃分解。

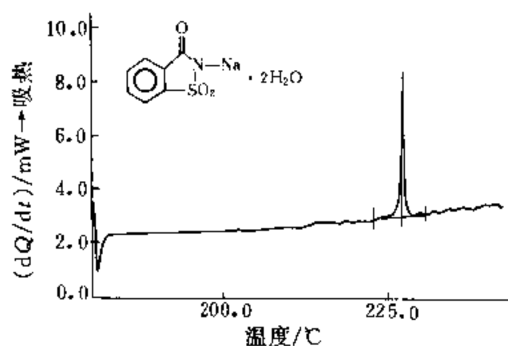


图 9-47 糖精钠的 DSC 曲线

试样名称 糖精钠，Saccharin sodium salt；量程 0～10mW

测试结果：

· 熔点 227.1℃。

［备注］

糖精钠用作中国药典规定的毛细管法测定药物熔点的标准。

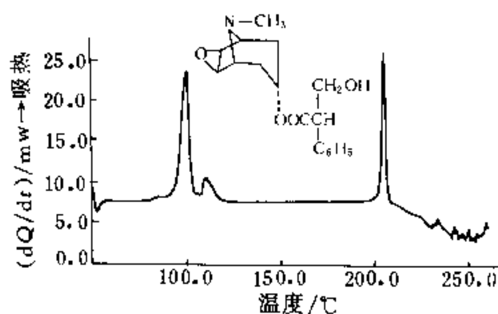


图 9-48 东莨菪碱的 DSC 曲线

试样名称 东莨菪碱，Scopolamine

试样来源 杭州卫生药厂；升温速率 20℃·min^{-1}；量程 0～30mW

测试结果：

· 吸热峰温度 96.3℃，108.8℃，203.5℃。

· 分解温度 大于 230℃。

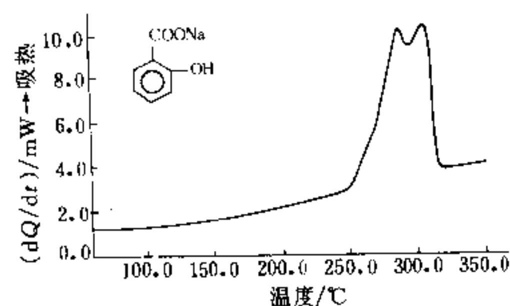


图 9-49 水杨酸钠的 DSC 曲线

试样名称 水杨酸钠，Sodium salicylate；升温速率 20℃·min^{-1}；量程 0～10mW

测试结果：

· 熔点 262.5℃，296.7℃。

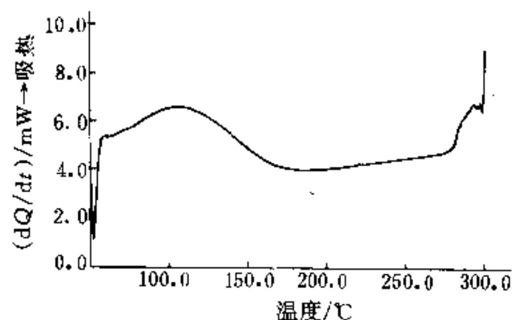


图 9-50 淀粉的 DSC 曲线

试样名称 淀粉，Starch；升温速率 20℃·min^{-1}；量程 0～12mW

测试结果：温度高于 270℃左右分解。

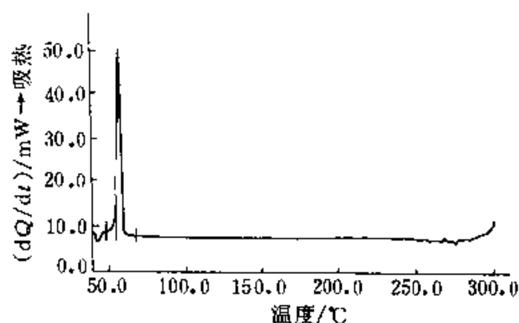


图 9-51 硬脂酸的 DSC 曲线

试样名称 硬脂酸，Stearic acid；分子式 $CH_3(CH_2)_{16}COOH$；升温速率 20℃·min^{-1}；量程 0～60mW

测试结果：

· 熔点 55.4℃。

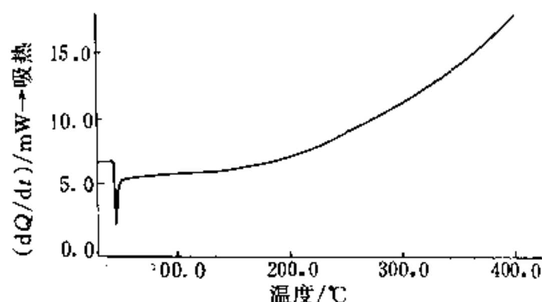


图 9-52 硫糖铝的 DSC 曲线

试样名称 硫糖铝，Sucralfate；分子式 $C_{12}H_{54}Al_{16}O_{75}S_8$；升温速率 20℃·$min^{-1}$；量程 0～20mW

测试结果：

· 加热到 400℃未见吸热和放热峰。

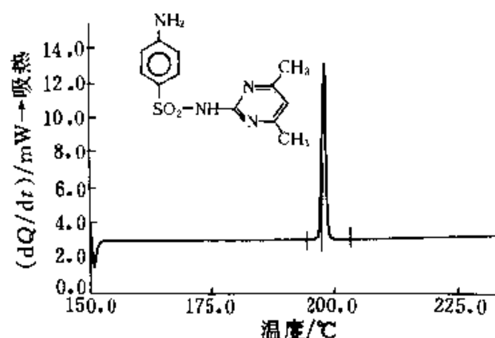


图 9-53　磺胺二甲嘧啶的 DSC 曲线

试样名称　磺胺二甲嘧啶，Sulfamethazin

量程　0～15mW

测试结果：

·熔点　197.5℃。

[备注]

磺胺二甲嘧啶用作中国药典规定的毛细管法测定药物熔点的标准。

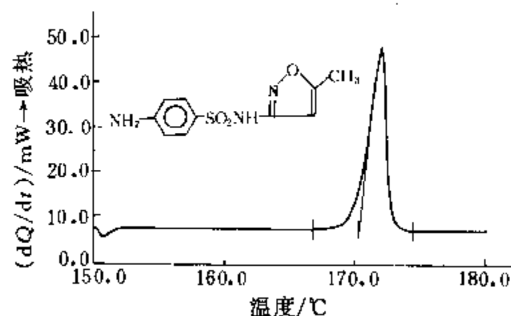


图 9-54　磺胺甲基异噁唑的 DSC 曲线

试样名称　磺胺甲基异噁唑，Sulfamethoxazole

试样来源　昆山制药厂；量程　0～50mW

测试结果：

·熔点　170.4℃。

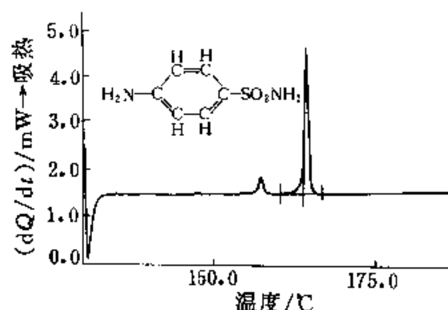


图 9-55　磺胺的 DSC 曲线

试样名称　磺胺，Sulfanilamid；量程　0～5mW

测试结果：

·熔点　164.1℃，156.8℃。

·磺胺有两种晶型。

[备注]

磺胺用作中国药典规定的毛细管法测定药物熔点的标准。

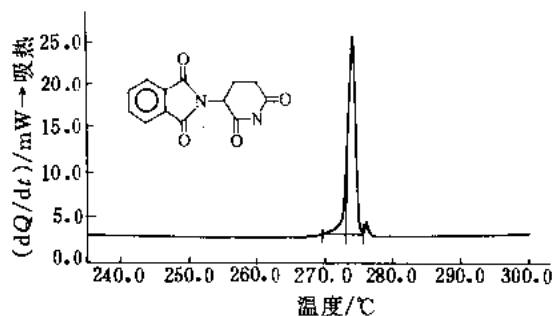
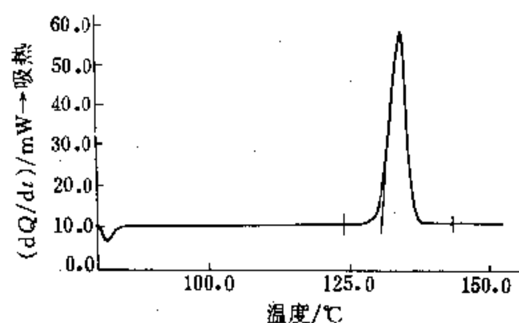


图 9-56　沙利度胺的 DSC 曲线

试样名称　沙利度胺，Thalidomide；量程　0～30mW

测试结果：

·熔点　272.9℃。



试样名称　甲苯磺丁脲，Tolbutamide；结构式

CH_3—⟨苯环⟩—SO_2—$NHCONH(CH_2)_3CH_3$

试样来源　上海第十九制药厂

升温速率　20℃·min^{-1}；量程　0～70mW

测试结果：

·熔点　130.7℃。

图 9-57　甲苯磺丁脲的 DSC 曲线

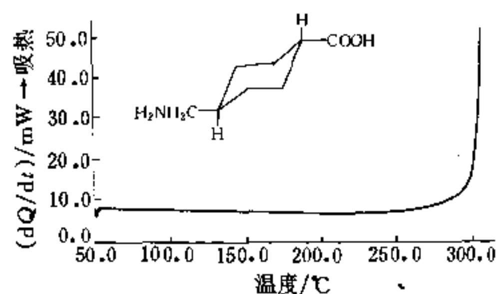


图 9-58 氨甲环酸的 DSC 曲线

试样名称 氨甲环酸，Tranexamic Acid；量程 0～60mW

测试结果：

· 306℃起有一吸热峰，可能是软化或开始分解。

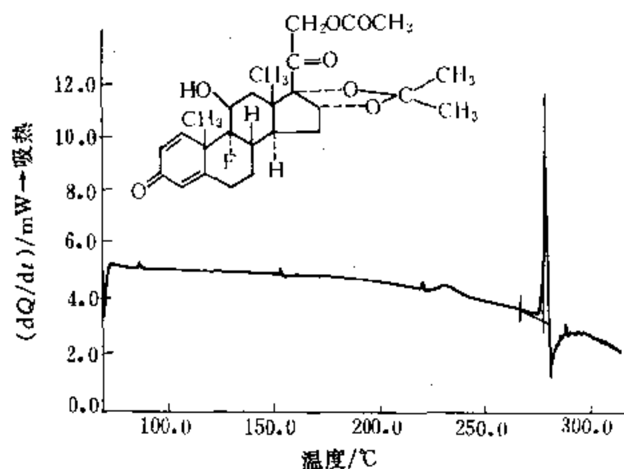


图 9-59 曲安缩松的 DSC 曲线

试样名称 曲安缩松，Triamcinolone；量程 0～14mW

测试结果：

· 熔点 278.1℃。

· 熔化后即分解。

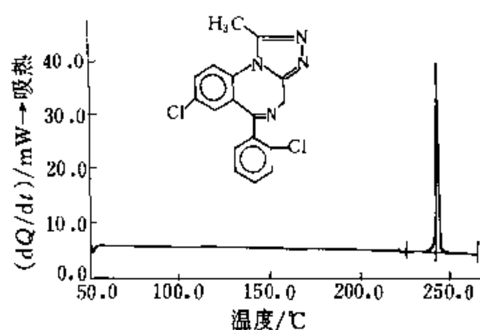


图 9-60 三唑仑的 DSC 曲线

试样名称 三唑仑，Triazolam；量程 0～50mW

测试结果：

· 熔点 242.1℃。

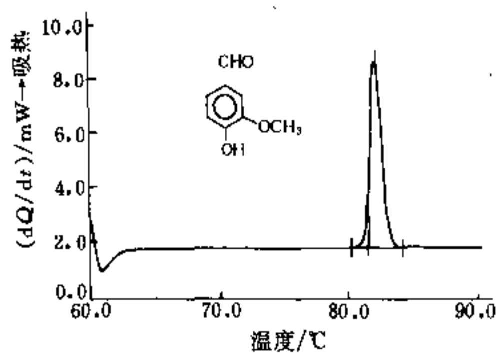


图 9-61 香草醛的 DSC 曲线

试样名称 香草醛，Vanillin；量程 0～10mW

测试结果：

· 熔点 81.6℃。

[备注]

香草醛用作中国药典规定的毛细管法测定药物熔点的标准。

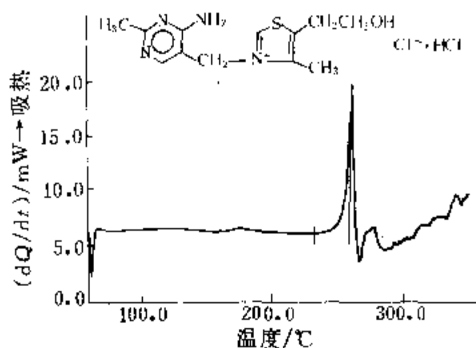


图 9-62　维生素 B_1 的 DSC 曲线

试样名称　维生素 B_1，Vitamin B_1

升温速率　20℃·min^{-1}；量程　0～25mW

测试结果：

·熔点　258.3℃；熔化后即分解。

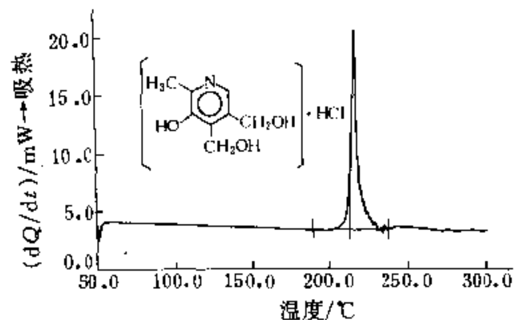


图 9-63　维生素 B_6 的 DSC 曲线

试样名称　维生素 B_6，Vitamin B_6

试样量　1.630mg；量程　0～25mW

测试结果：

·熔点　212.7℃。

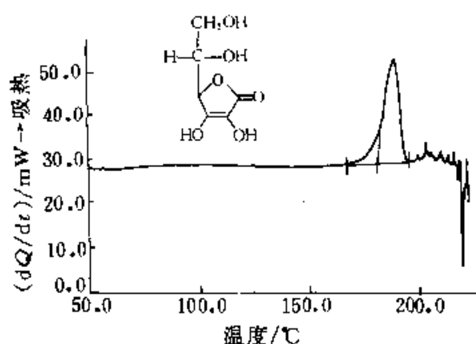


图 9-64　维生素 C 片的 DSC 曲线

试样名称　维生素 C 片，Vitamin C tablet

试样量　8.310mg；量程　0～60mW

测试结果：

·熔点　181.0℃；熔化后即分解。

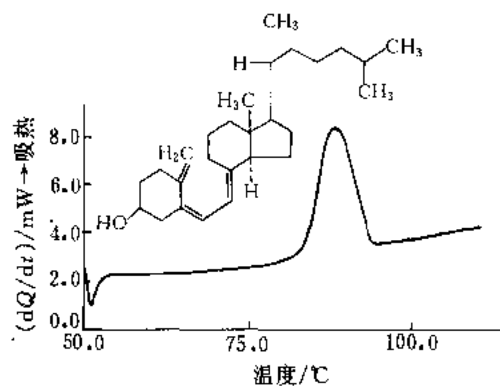


图 9-65　维生素 D_3 的 DSC 曲线

试样名称　维生素 D_3，Vitamin D_3；量程　0～10mW

测试结果：

·熔点　84.2℃。

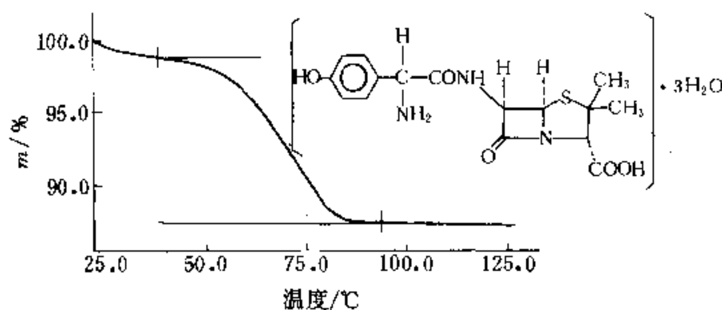


图 9-66　三水羟胺苄青霉素的 TG 曲线

试样名称　三水羟胺苄青霉素，Amoxicilline trihydrate；试样量　1.359mg

测试结果：

·加热到94℃失重11.3%。

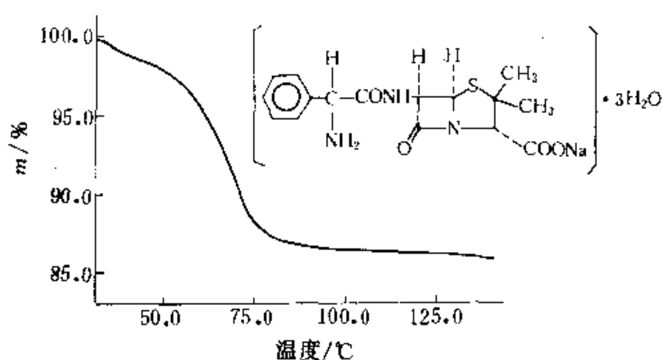


图 9-67 氨苄青霉素三水合物的 TG 曲线

试样名称 氨苄青霉素三水合物，Ampicillin trihydrate；试样量 2.386mg；升温速率 2.0℃·min^{-1}

测试结果：

·失水 13.6%。

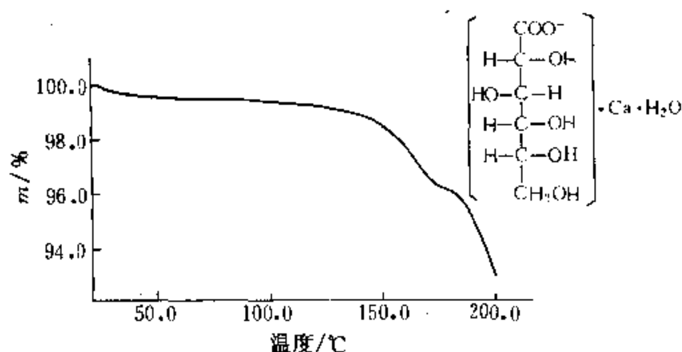


图 9-68 葡萄糖酸钙的 TG 曲线

试样名称 葡萄糖酸钙，Calcium Gluconate；试样量 4.199mg

测试结果：

·热失重（21℃～100℃）为 0.65%。

·热失重（100℃～176℃）为 3.11%。

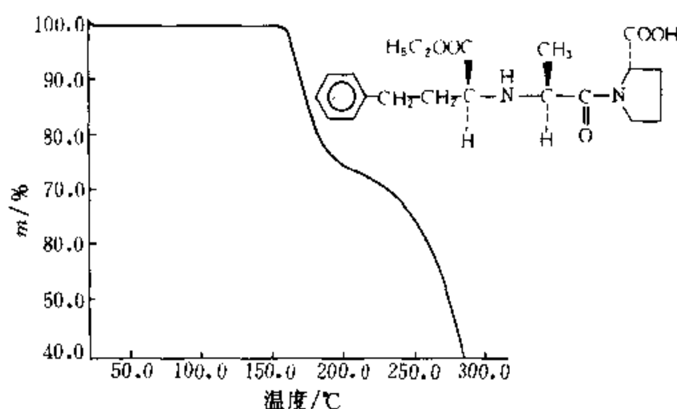
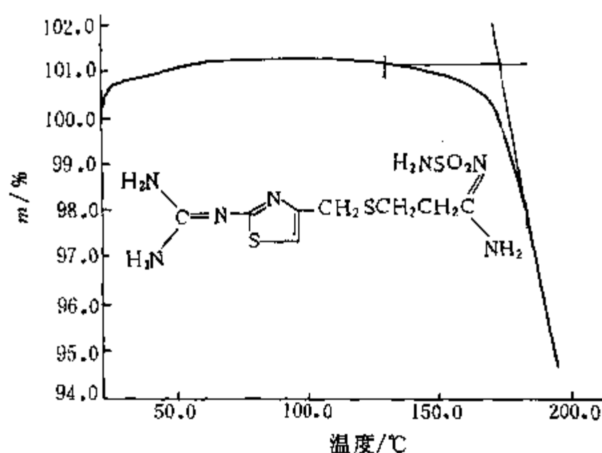


图 9-69 依那普利的 TG 曲线

试样名称 依那普利，Enalapril；试样量 2.035mg

测试结果：

·分解温度 160.2℃。



试样名称　法莫替丁，Famotidine

试样量　1.332mg；升温速率　5.0℃·min⁻¹

测试结果：

·分解温度　172.3℃。

图 9-70　法莫替丁的 TG 曲线

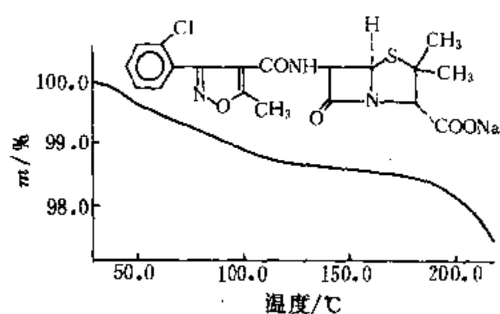


图 9-71　邻氯青霉素的 TG 曲线

试样名称　邻氯青霉素，Cloxacillin；试样量　2.590mg

测试结果：

·失水 1.387%。

·分解温度　195.7℃。

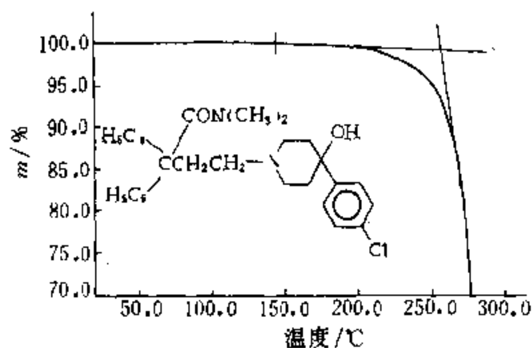
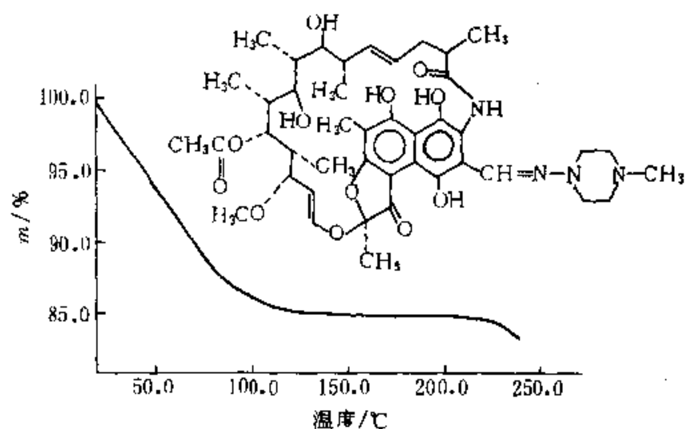


图 9-72　洛哌丁胺的 TG 曲线

试样名称　洛哌丁胺，Loperamide；试样量　1.592mg

测试结果：

·分解温度　256.8℃。



试样名称　利福平，Rifampicinum

试样量　2.090mg；升温速率　20℃·min⁻¹

测试结果：

·分解温度　228.4℃。

·加热到 130℃失重 14.5%。

图 9-73　利福平的 TG 曲线

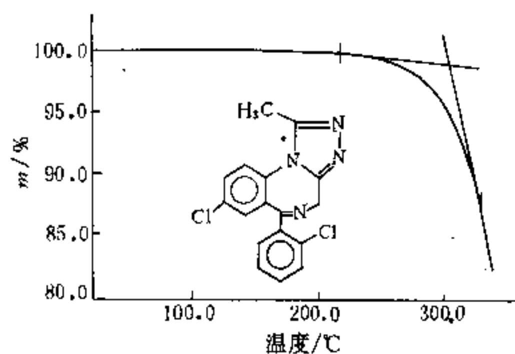
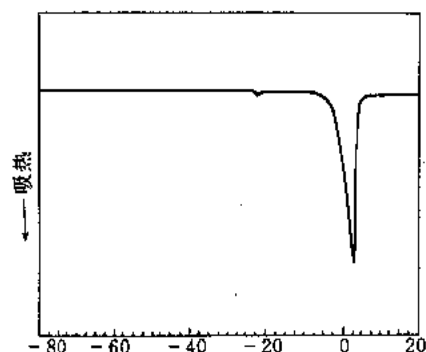


图 9-74　三唑仑的 TG 曲线

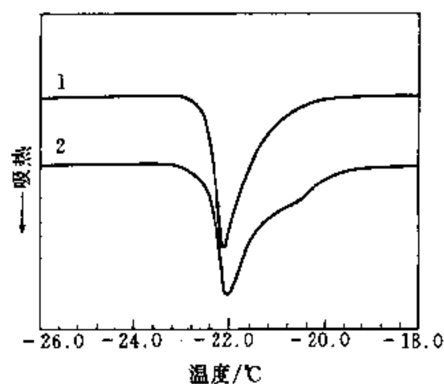
试样名称　三唑仑，Triazolam；试样量　3.937mg

测试结果：

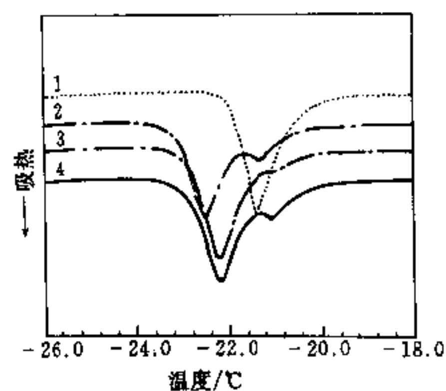
· 分解温度　303.8℃。



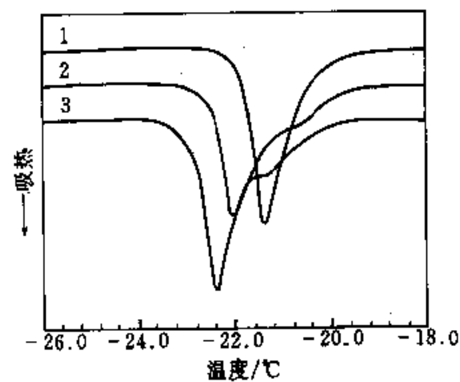
(a)



(b)



(c)



(d)

图 9-75　生理食盐水及其溶有气体时的 DSC 曲线[1]

试样名称　(a) 生理食盐水

(b) 氧饱和生理食盐水

冻结温度：1—-50℃；2—-80℃

(c) 溶有不同气体的生理食盐水

1—N_2，Ar，脱气；2—O_2；3—H_2S；4—CO_2

(d) 溶有不同量氧的生理食盐水

1—0.7mg·L^{-1}；2—4.0mg·L^{-1}；3—8.5mg·L^{-1}

试样容器　银制耐压密封试样容器；参比物以合成蓝宝石片；仪器热流式高灵敏DSC；试样量　10mg；先以2℃/min的速率降温；到-60℃以下，出现水及共晶冻结放热峰后，保持10min，再以1℃·min^{-1}升温。

测试结果：

·图（a）在-22℃左右为共晶熔融的小吸热峰，0℃左右为水熔化的大吸热峰。

·图（b）共晶熔融峰受冻结温度的影响。熔融峰的形状与熔化熔随冻结温度而变。完全生成共晶须冷却到-60℃以下。

·图（c）溶有不同气体的生理食盐水，其共晶熔融峰不同。但溶液脱气后则可得单一吸热峰。

·图（d）溶有不同量氧的生理食盐水，其共晶熔融峰不同。

正确测定共晶的熔融温度，对于决定药品、食品的冷冻干燥条件具有重要意义。

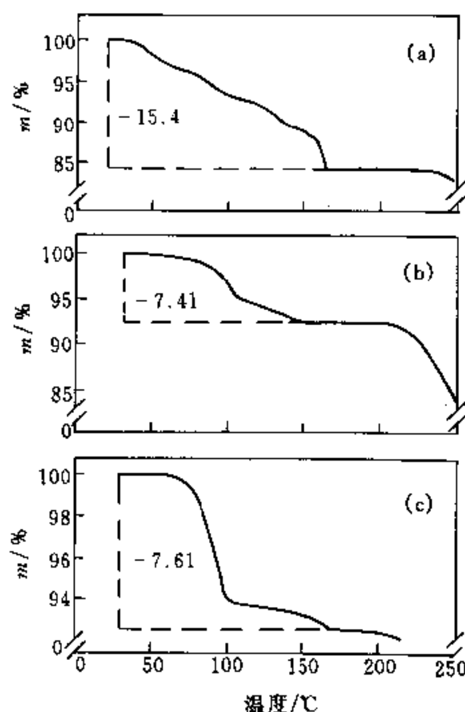


图9-76　酒石酸钠、叶酸、磷酸氢可的松钠的TG曲线[1]

（图中的数字表示质量损失%）

试样名称　（a）酒石酸钠；（b）叶酸；（c）磷酸氢可的松钠　升温速率　5℃·min^{-1}；氮气氛　20ml·min^{-1}；容器　铝坩埚；仪器　岛津TGA-50

测试结果：

·根据TG曲线可以测出含水量。酒石酸钠在250℃以上，叶酸及磷酸氢可的松钠在200℃以上有急剧的质量损失。由TG/MS确认是由于药品的热分解。

·药品的挥发性成分全为水分时，可用TG法代替KF法。实验结果表明，TG法和LOD（干燥失重）法测得的失重率完全一致。

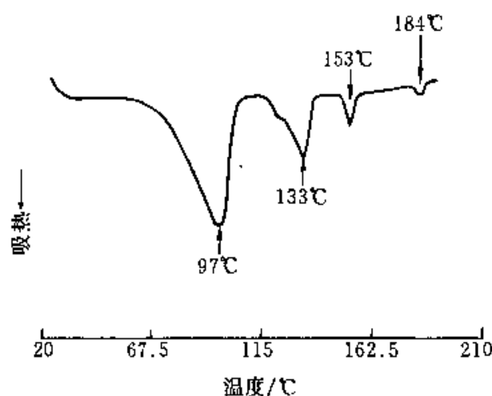


图9-77　合成抗菌剂（巴尔夫其沙辛）的DSC曲线[1]

试样名称　巴尔夫其沙辛（从水系溶剂中结晶出来的二水合物）

实验条件　升温速率5℃·min^{-1}。

测试结果：

·试样直到184℃尚未发生分解，DSC曲线呈现如下4个吸热峰。

·97℃失去两个结晶水的吸热峰。

·133℃带有肩状的吸热峰，是巴尔夫其沙辛熔化的同时生成α型和β型两种晶体，伴有重叠的放热效应。

·153℃和186℃的吸热峰分别表示新生成的α型晶体和β型晶体的熔化。

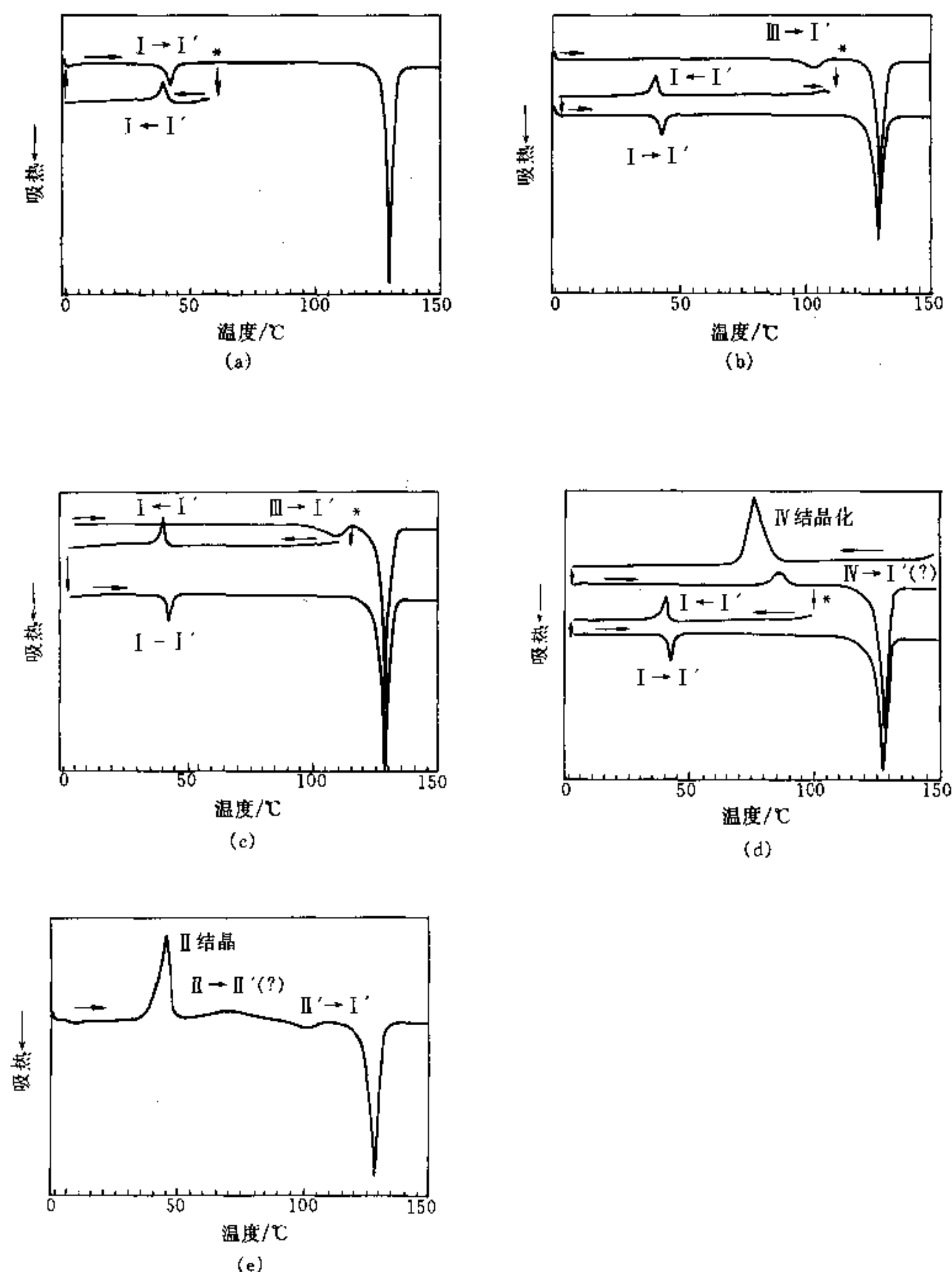


图 9-78 口服糖尿病药甲苯磺丁脲的 DSC 曲线[1]

(a) Ⅰ型；(b) Ⅱ型；(c) Ⅲ型；(d) 甲苯磺丁脲的溶化物；(e) 甲苯磺丁脲的熔化骤冷物

试样名称 甲苯磺丁脲

试样制备 根据 Burger [A Burger. Sci Pharm. 43, 161 (1975)] 的方法制备各种型号样品

升降温速率 5℃·min^{-1}；仪器 Mettler 300 型差示扫描热量计。

测试结果：

·药品的性质及其药效因晶型而异，由DSC曲线可检测出药品的晶型转变。

·几种晶型转变的主要特征如下表。

晶　型	转变温度/℃	ΔH/J·g^{-1}	晶型变化	熔化温度/℃	ΔH/J·g^{-1}
Ⅰ	42.9	11.6	Ⅰ→Ⅰ′	129.4	95.4
Ⅱ	109.4	7.1	Ⅱ→Ⅰ′	129.6	90.6
Ⅱ	99.5	12.0	Ⅱ→Ⅰ′	126.4	75.0
Ⅲ	106.0	9.2	Ⅲ→Ⅰ′	129.1	95.1
Ⅳ	66.9	−4.3	Ⅳ→Ⅰ′	125.9	79.2

·加热Ⅰ型结晶　在40℃附近出现不同晶型间的固-固转变　呈吸热峰，冷却时为可逆放热（见图a DSC曲线）。

·加热后转变成高温稳定型，冷却过程不再回复转变，而大多保持在准稳态（见图b）。上述转变后的晶型是在室温经X-射线衍射和红外光谱确认的。

·不在加热状态，无法确认晶型Ⅰ′，除Ⅰ⇌Ⅰ′而外，均为伴随熔化的固→液→固转变，DSC曲线的吸热和放热峰重叠，看上去总的是吸热峰（见图c）。

·熔体冷却结晶放热形成Ⅳ型（见图d），快速冷却则得到玻璃态物质，加热时形成Ⅱ型呈放热峰（见图e）。

对于受热而未分解的这类化合物来说，通常可从熔体得到准稳晶，可用DSC检测这种多晶型。

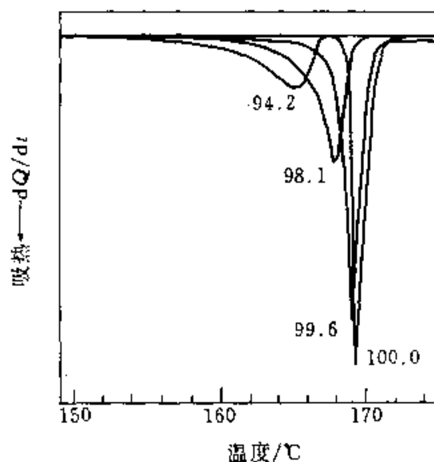


图9-79　含有不同浓度4-氨基酚的醋氨酚DSC曲线[1]

［图中的数字为醋氨酚的摩尔分数（%）］

试样名称　醋氨酚

试样量　2mg；升温速率　2℃·min^{-1}；容器　密闭式铝坩埚（2.5mm×ϕ6mm）；仪器　岛津DSC-50型差示扫描量热计；氮气　（流速20ml·min^{-1}）

测试结果：

·醋氨酚的DSC曲线的形状依含量而不同，熔化峰温和峰高均随杂质的增多而降低。由此可按Van 't Hoff公式进行醋氨酚的纯度计算（详见第六章）。

·利用此种方法也可进行含有水杨胺的乙水杨胺和含有p-氨基苯甲酸杂质的非那西汀等药物的纯度测定，并得到与液体色谱一致的结果。

第二节 生物体的热分析曲线

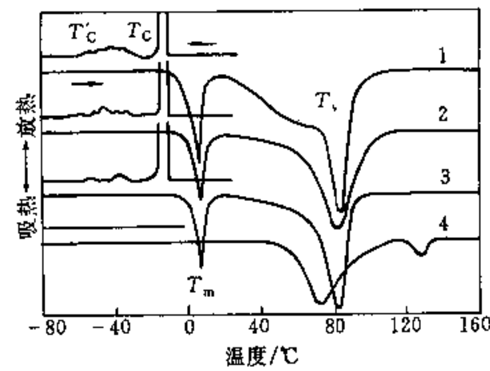


图 9-80 叶中水的升降温 DSC 曲线[1]

试样名称 1—滕芋属叶（观叶植物）；2—松树叶；3—银杏叶；4—银杏树落叶

升降温速率 10℃·min^{-1}，先降温到－100℃，然后升温到180℃；仪器 SSC220C 型差示扫描热量计

测试结果：

・对于降温 DSC 曲线，在－15℃可观察到由于自由水（W_f）结晶的 T_c 尖峰和－40℃的 T_c'宽峰。

・T_c'峰的大小、形状、温度范围各异，这与自由水不同，归因于结晶的结合水（W_b）。由于银杏树落叶的含水量少，与叶的结构形成分子束缚，成为不冻水，因而观察不到 T_c、T_c'、T_m，一直到较高的温度范围才观察到 T_v 蒸发峰。

・升温时，在0℃附近出现自由水熔化的 T_m 吸热峰，然后是水蒸发的 T_v 大吸热峰。

・由热分析结果可知，在这几种叶中水含量 W_c 以滕芋属叶＞银杏叶＞松树叶＞银杏树落叶的顺序递减。对耐寒力较强的松树叶水含量较小。结合水含量上述排列次序一样。结合水 W_b 与含水量 W_c 或自由水 W_f 之比 W_b/W_c 或 W_b/W_f 均以银杏树落叶＞松树叶＞银杏叶＞滕芋属叶为序，与上述含水量 W_c 的顺序完全相反。说明结合水与自由水之比 W_b/W_f 大的植物，更具有耐寒性能。落叶的银杏树叶没有自由水。

・根据植物体中水的热分析，可解释为什么冻土带的植物不枯死。

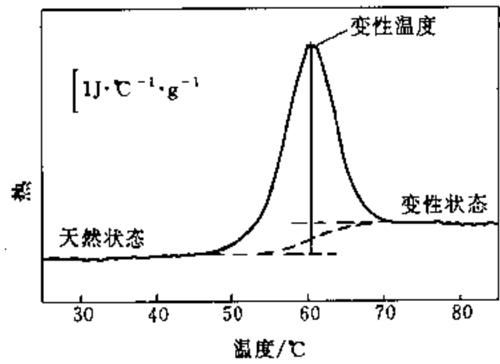


图 9-81 溶菌酶的 DSC 曲线[1]

试样名称 鸡蛋白的溶菌酶（1g·L^{-1}，pH 2.4，甘氨酸缓冲液）

升温速率 1℃·min^{-1}；仪器 绝热型 DSC 装置

测试结果：

・蛋白质的热变性属吸热变化，可由升温 DSC 的吸热峰观测其状态转变。

・溶菌酶的比热容随温度有明显改变。DSC 曲线峰温对应于主要的变性温度。随着温度的提高，由天然结构状态转变成变性状态。变性状态的比热容比天然状态的大，这是蛋白质变性的明显特征。从峰的面积可以计算出变性焓。

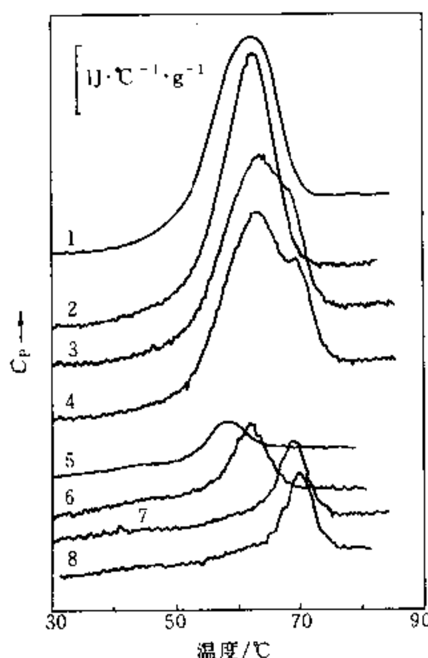


图 9-82 葡糖淀粉酶和 β-环糊精复合物的 DSC 曲线[1]

(β-环糊精浓度：1—0mol·L⁻¹；2—0.3mol·L⁻¹；3—0.5mol·L⁻¹；4—2.5mol·L⁻¹；5，6，7，8 分别为 1，2，3，4 的二次扫描测定结果)

试样名称 葡糖淀粉酶和 β-环糊精复合物，pH 7

升温速率 1℃·min⁻¹；仪器 绝热型 DSC 装置

测试结果：

·与峰面积所得焓变相比，由 Van't Hoff 公式计算的焓变非常小，说明该变化过程是多重转变过程。升温到 85℃后冷却到室温，二次升温则峰面积减小，仅展现出一次升温峰的一个部分（见曲线 5），将这种可逆变性部分称作淀粉键合微区是结构微区。

·DSC 曲线峰值随 β-环糊精浓度而升高，并有呈肩状或新峰出现。二次升温 DSC 曲线的峰也按 6、7、8 顺序升高，这进一步说明淀粉键合微区可逆变性的性质。

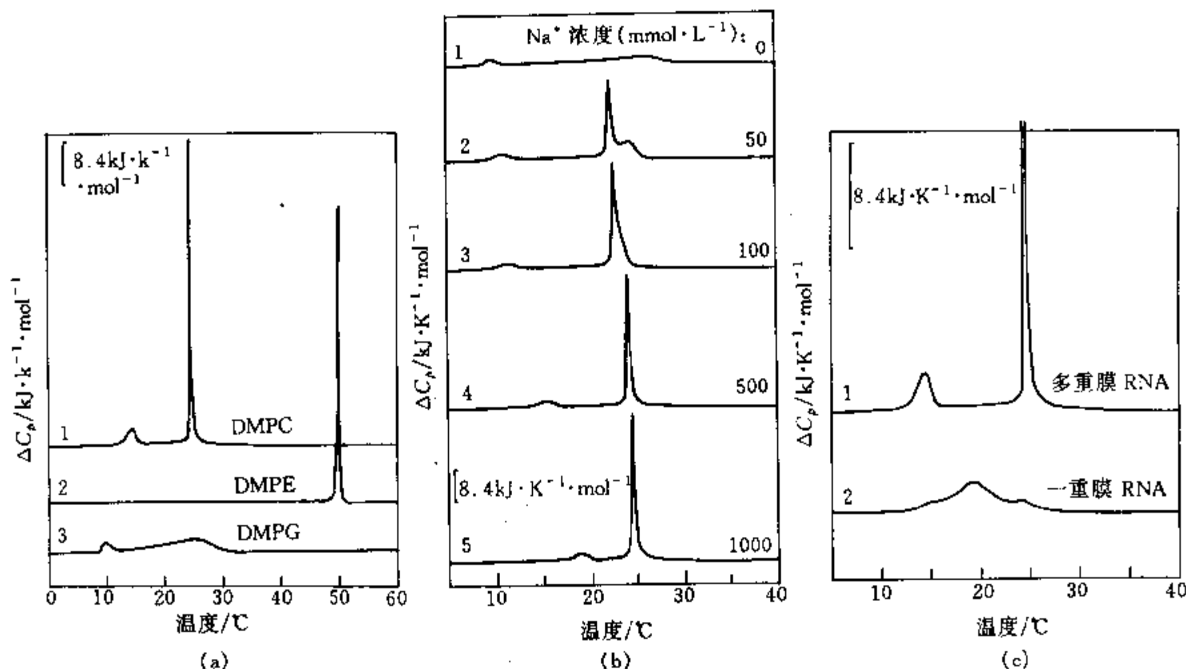


图 9-83 亲水端不同的 3 种磷脂类 RNA (a)，存在 Na 阳离子酸性磷脂类 RNA (b)，多重膜和一重膜 RNA (c) 的 DSC 曲线[1]

试样名称　磷脂酰胆碱（DMPC）；磷脂酰乙醇胺（DMPE）；磷脂酰甘油（DMPG）

升温速率　45℃·h^{-1}；仪器　Microcal公司高灵敏度差示扫描热量计

测试结果：

·图（a）中DMPC（曲线1）和DMPE（曲线2），有明显的特有转变峰。DMPG的转变峰小。3种RNA的转变焓（kJ·mol^{-1}），按DMPG（25.1）＜DMPC（27.2）＜DMPE（28.0）的顺序递增，即与其聚集的填充状态有关，越是密填充结构状态的磷脂，其凝胶状态的相对焓也就越低，因而转变到液晶相就需要更多的能量（转变焓）。

·随着Na^+浓度的增加，胶体-液晶相转变峰变得更尖锐，其转变温度也提高。这表明向多重膜RNA转变。

·将DMPC的多重膜RNA，经超声波照射可转变成一重膜RNA，尺寸变小（直径≈50nm），为维持如此大的表面曲率，DMPC分子呈疏松填充状态。与多重膜的RNA凝胶-液晶相转变相比，一重膜RNA的转变温度和转变焓均较低。用热分析法可分析磷脂分子的聚集状态。

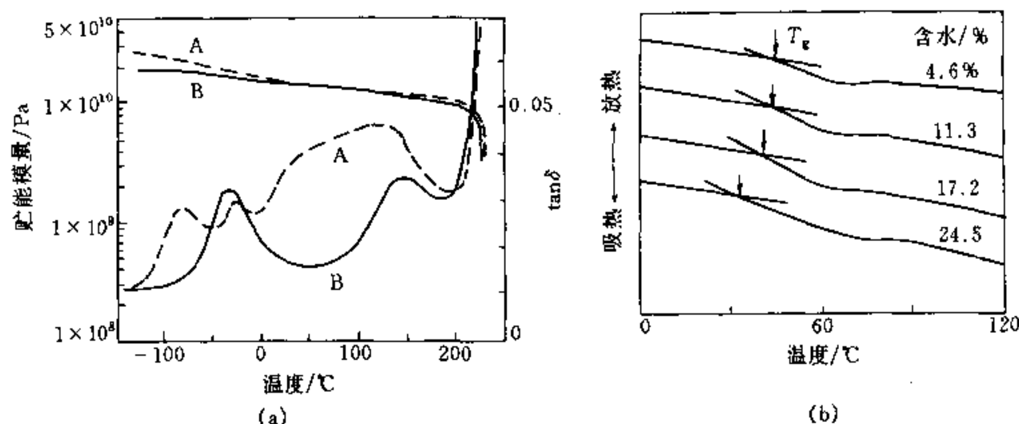


图9-84　毛发的DMA曲线（a）及含水量不同的毛发玻璃化转变温度（T_g）附近的DSC曲线（b）[1]

A—室温状态；B—干燥状态

试样名称　（a）毛发；（b）毛发（经清洗，去掉表面油污，剪成1mm以下）

实验条件：

（a）测量试样　长10mm的5根毛发；测量的温度范围　（140～250）℃；升温速率　1℃·min^{-1}；频率　0.5，1，2，5，10Hz。

（b）试样量（3～4）mg；升温速率　10℃·min^{-1}

测试结果：

·由图（a）可知毛发有无水分，其贮能模量（E'）曲线及tan δ曲线不同。在毛发中存在水分，构成毛发的蛋白质分子链状态不同，所以可观察到分子链运动的变化。

·图（b）由DSC曲线可测出毛发的T_g。毛发的含水量越高，则T_g越低。此处水起可塑剂的作用，降低T_g使蛋白质链在室温下变成容易流动的状态。人们利用这个原理把头发弄湿后进行整形，然后进行风干去掉水分，失去可塑作用，使发形固定。

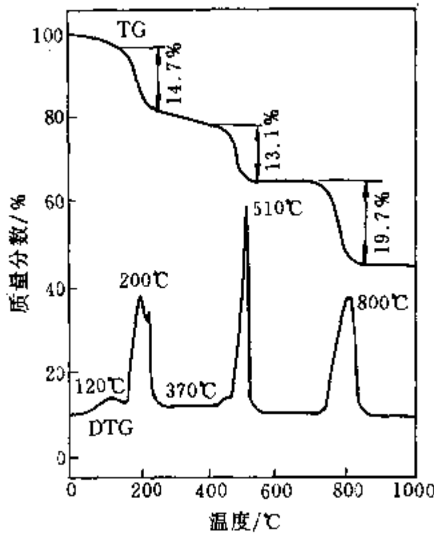


图 9-85 草酸钙体系肾结石的 TG 曲线[1]

试样名称 草酸钙体系肾结石

试样量 (5~10) mg; 升温速率 50℃·min⁻¹

测试结果:

可采用热重法对肾结石及其混合物的成分和含量进行快速定量分析，以往是用红外光谱法对肾结石的主要成分进行定性分析。

· 观察到在 200℃左右脱结晶水，在 510℃、780℃分别有 CO、CO_2 逸出的过程。

· 对另几种肾结石的 TG 测定结果见下表。

名 称	失重过程及归属
磷酸氨镁体系肾结石	160℃脱结晶水，340℃脱氨，可确认是磷酸氨镁（$MgNH_4PO_4·6H_2O$）体系；从脱 NH_3 量推知，磷酸氨镁含量为 81%
磷酸氢钙体系肾结石	(100~200)℃脱结晶水，480℃脱 OH，$CaHPO_4·2H_2O$ 的含量为 94%
尿酸体系肾结石	450℃急剧氧化分解，515℃剩余物燃烧，与化学试剂尿酸在空气中 100% 失重相比较，可知该结石为尿酸含量为 99%
胱氨酸体系肾结石	290℃急剧分解。455℃反应剩余物燃烧

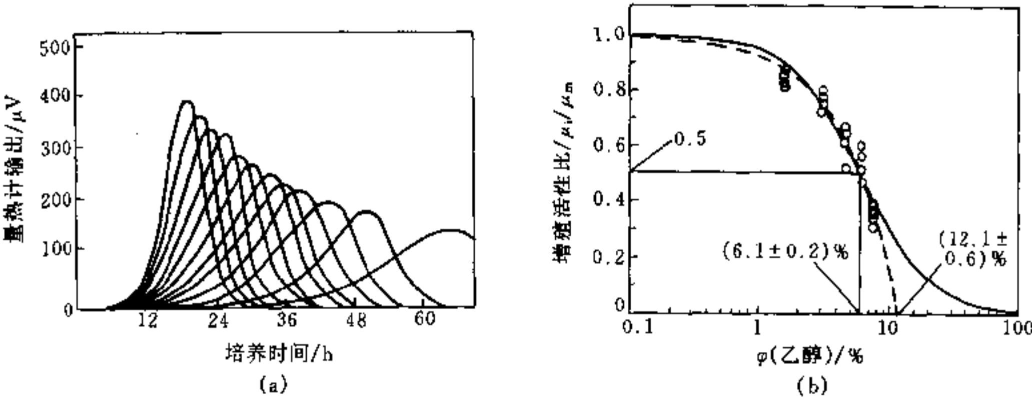


图 9-86 含有不同浓度乙醇的培养基酵母增殖的放热曲线 (a) 及酵母增殖活性比与乙醇浓度的关系曲线 (b)[1]

图（a）乙醇的体积分数从左至右依次为：0%，0.4%，0.9%，1.3%，1.8%，2.2%，2.6%，3.0%，3.5%，4.3%，5.1%，5.9%。

试样名称　酵母

仪器　日本医化器械 H-201 型生物热分析仪

测试结果：

·随着乙醇浓度的增加，曲线的斜率变小，出峰时间延长。这说明乙醇有抑制增殖的作用。可通过控制乙醇的浓度来控制酵母的增殖效果。

·由酵母增殖放热曲线求出的增殖速率常数为 μ_i，当乙醇浓度为 0 时此值为 μ_m，可由酵母增殖活性比 μ_i/μ_m 与乙醇体积分数的关系曲线（b）确定，当增殖活性降低一半（即 $\mu_i/\mu_m = 0.5$）时的乙醇体积分数为 $(6.1 \pm 0.2)\%$；完全抑制酵母增殖的乙醇体积分数为 $(12.1 \pm 0.6)\%$，这就是微生物学所谓的最低阻止生育浓度。

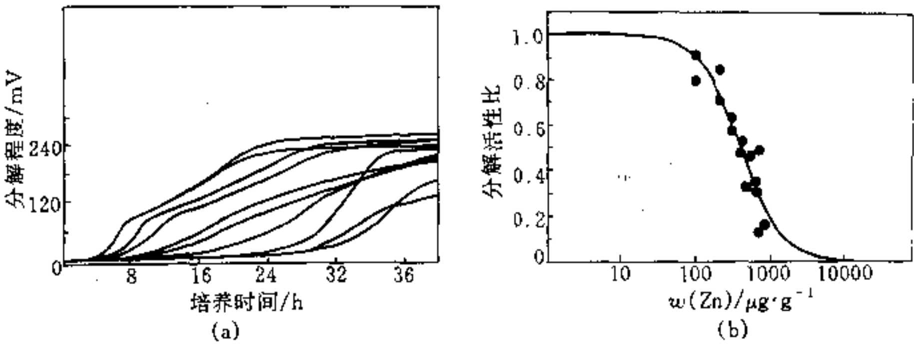


图 9-87　含锌量不同的土壤中葡萄糖的分解曲线（a）及分解活性比与含锌量的关系曲线（b）[1]

图（a）中曲线自左向右锌浓度增加。

试样名称　土壤中的葡萄糖

试样量　5g；容器　玻璃坩埚；仪器　日本医化器械 H-201 型生物热分析仪

测试结果：

·随着土壤中锌浓度的增加，土壤中的微生物活性降低，葡萄糖的分解被抑制。

·由葡萄糖的分解曲线可求出其分解速率常数 μ_i，锌量为 0 时的分解速率常数为 μ_m，两者之比 μ_i/μ_m 称为分解活性比，由图（b）可见，当锌的质量分数为 $480\mu g \cdot g^{-1}$ 时，土壤中葡萄糖的分解速率降低 50%。

第三节　木材及其成分的热分析曲线

本节包括棉纤维素、木材、树皮和麦草等的热分析曲线。主要采用理学 TAS-100 型热分析仪测定，实验条件为：试样量约 2mg，升温速率 $10℃ \cdot min^{-1}$，气氛分别为氮气（流速 $20ml \cdot min^{-1}$）或静态空气。本节 DSC 曲线中热流速率的法定计量单位为 $mJ \cdot s^{-1}$，$1mcal \cdot s^{-1} = 4.184mJ \cdot s^{-1}$。

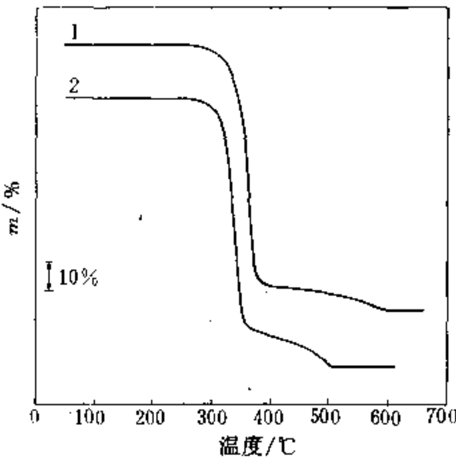


图 9-88 棉纤维素在不同气氛下的 TG 曲线

试样名称 棉纤维素

试样来源 日本 TOYO Roshi Kaisha, Ltd 公司, (200～300) 目; 测试气氛 1—氮气, 2—空气。

测试结果 如下表所示:

试样号	第一阶段		第二阶段	
	温度范围/℃	失重量 w/%	温度范围/℃	失重量 w/%
1	269.4～408.1	84.9	408.1～600.2	8.5
2	263.6～371.3	81.1	371.3～513.7	13.6

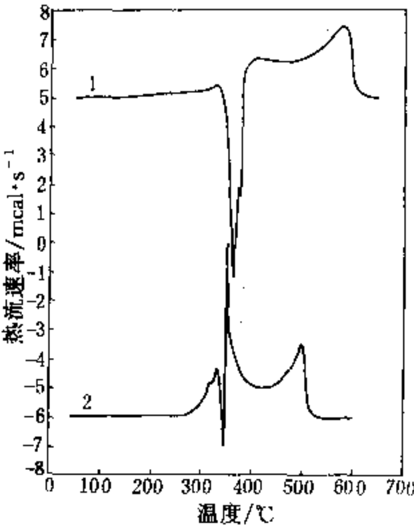


图 9-89 棉纤维素在不同气氛下的 DSC 曲线

试样名称、来源同图 12-1; 测试气氛 1—氮气; 2—空气

测试结果 如下表所示:

试样号	分解起始温度/℃
1	326.8
2	273.6

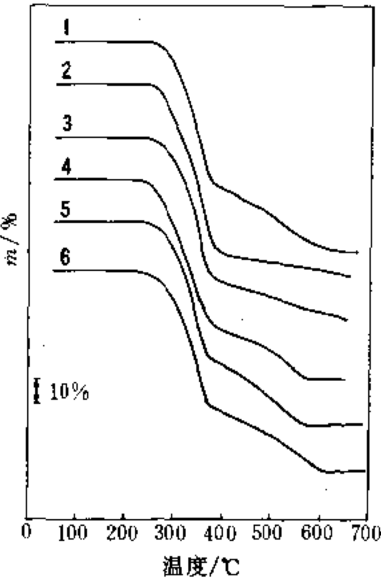


图 9-90 各种木材在氮气流下的 TG 曲线

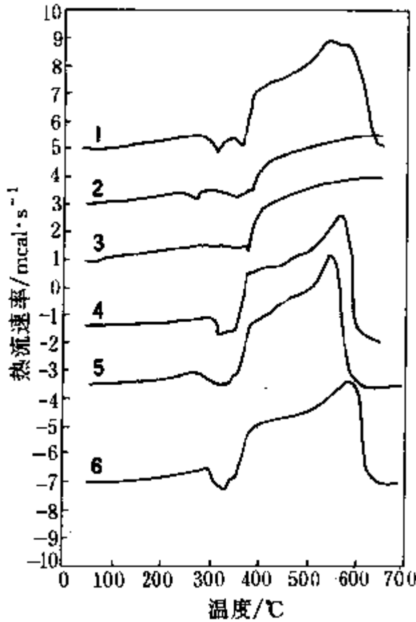
试样名称 木材; 1—落叶松, 2—桦木, 3—水杉, 4—胡杨, 5—云杉, 6—湿地松

试样结构 木材是天然有机材料, 其化学组成主要有纤维素、半纤维素、木素和各种提取物。木材各组分的含量随树种和部位各不相同。

试样来源 采集不同部位的木材, 风干后粉碎至 0.25～0.36) mm, 混合均匀。

测试结果 如下表所示:

试样号	第一阶段		第二阶段	
	温度范围/℃	失重量 w/%	温度范围/℃	失重量 w/%
1	238.8～385.7	61.4	385.7～629.5	27.6
2	237.2～396.2	71.7	396.2～646.9	9.2
3	225.6～390.2	61.4	390.2～646.5	16.0
4	225.4～379.3	61.7	379.3～590.9	23.3
5	235.0～384.5	59.0	384.5～572.8	26.9
6	226.1～378.9	58.5	378.9～617.8	26.4



试样名称、来源同图 9-90

测试结果　如下表所示：

试样号	热分解起始温度/℃
1	271.3
2	244.1
3	282.3
4	196.0
5	269.3
6	235.5

图 9-91　各种木材在氮气流下的 DSC 曲线

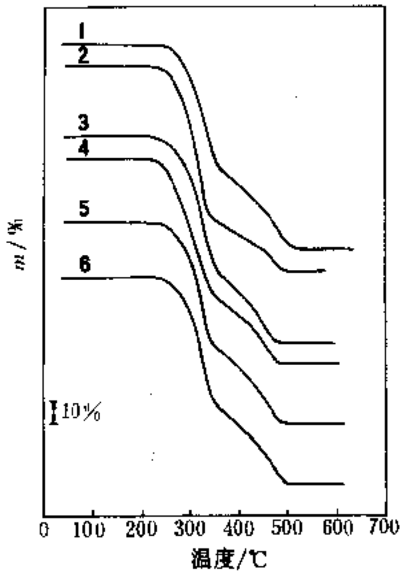


图 9-92　各种木材在空气中的 TG 曲线

试样名称、来源同图 9-90

测试结果　如下表所示：

试样号	第一阶段		第二阶段	
	温度范围/℃	失重量 w/%	温度范围/℃	失重量 w/%
1	244.2～366.1	53.6	366.1～528.8	35.5
2	232.0～350.5	66.0	350.5～497.4	22.1
3	225.9～356.6	57.1	356.6～483.9	32.4
4	223.2～354.2	58.8	354.2～496.0	30.8
5	236.4～357.2	54.4	357.2～491.7	32.3
6	222.9～355.2	54.6	355.2～502.9	34.4

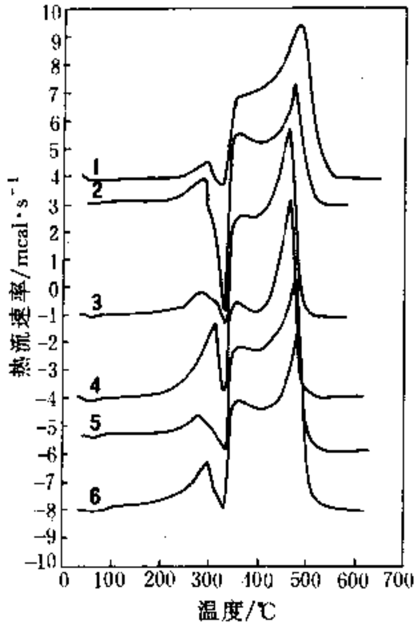


图 9-93　各种木材在空气中的 DSC 曲线

试样名称、来源同图 9-90

测试结果　如下表所示：

试样号	热氧化分解起始温度/℃
1	236.1
2	207.1
3	216.6
4	184.1
5	198.8
6	176.0

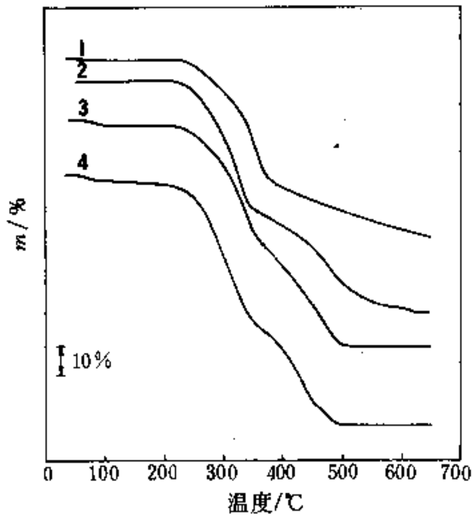
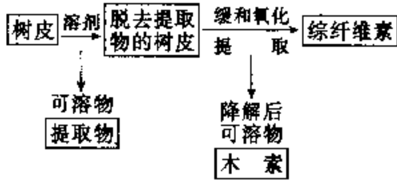


图 9-94 树皮及其组分在不同气氛下的 TG 曲线

试样名称 树皮其组分：1—槲树皮在氮气流下；2—槲树皮的综纤维素在氮气流下；3—槲树皮在空气中；4—槲树皮的综纤维素在空气中

试样结构 树皮的化学组成与木材类似，也可分为纤维素、半纤维素、木素和各种提取物，各组分的含量与木材有较大差别。树皮含有大量的酚酸类、木素、提取物、灰分和较多的软木脂，而纤维素和半纤维素含量要比木材少得多。

试样来源 采集不同部位的树皮、风干后粉碎至（40～60）目，混合均匀。



测试结果 如下表所示：

试样号	第一阶段		第二阶段	
	温度范围/℃	失重量 w/%	温度范围/℃	失重量 w/%
1	228.3～387.7	43.4	387.7～647.5	19.2
2	218.5～369.6	47.9	369.6～629.7	34.3
3	224.8～376.3	44.7	376.3～506.1	33.3
4	209.3～366.3	52.1	366.3～501.9	32.9

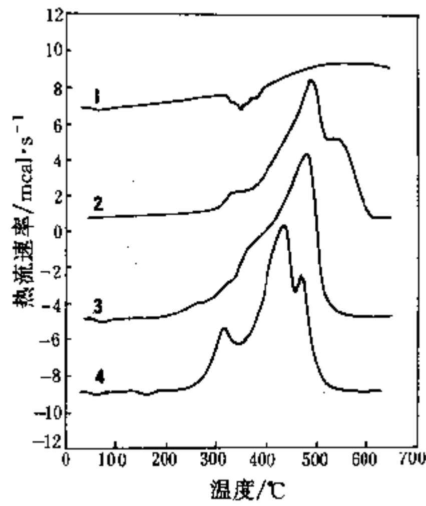


图 9-95 树皮及其组分在不同气氛下的 DSC 曲线

试样名称、来源同图 9-94

测试结果 如下表所示：

试样号	分解起始温度/℃
1	315.5
2	293.4
3	206.0
4	228.0

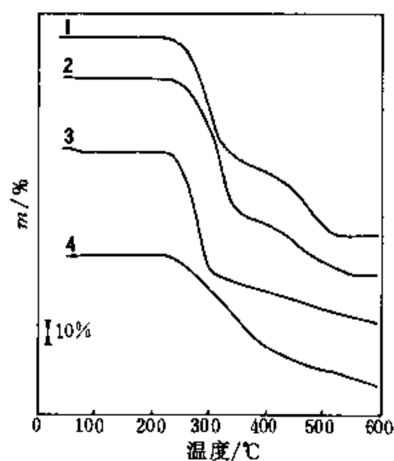
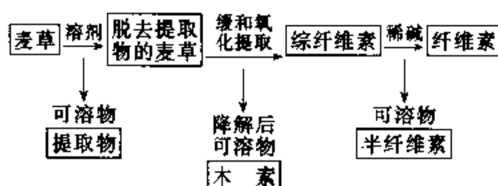


图 9-96 麦草及其组分在氮气流下的 TG 曲线

试样名称 麦草及其组分：1—麦草；2—麦草综纤维素；3—麦草半纤维素；4—麦草木素

试样结构 麦草的化学组成可分为纤维素、半纤维素、木素和各种提取物，麦草各组分的含量和结构与木材有较大的区别。

试样来源



测试结果 如下表所示：

试样号	第一阶段		第二阶段	
	温度范围/℃	失重量 w/%	温度范围/℃	失重量 w/%
1	219.7～352.4	51.7	352.4～527.8	31.6
2	227.3～362.9	57.5	362.9～556.6	24.7
3	210.7～310.1	51.6	310.1～598.0	20.5
4	209.3～412.0	40.6	412.0～597.8	15.3

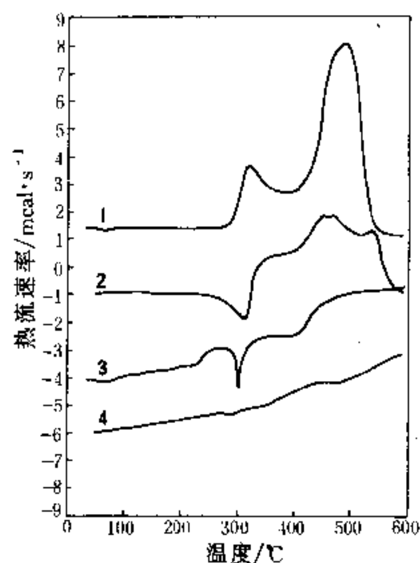


图 9-97 麦草及其组分在氮气流下的 DSC 曲线

试样名称、来源同图 9-96

测试结果 如下表所示：

试样号	热分解起始温度/℃
1	262.0
2	245.2
3	225.6
4	197.7

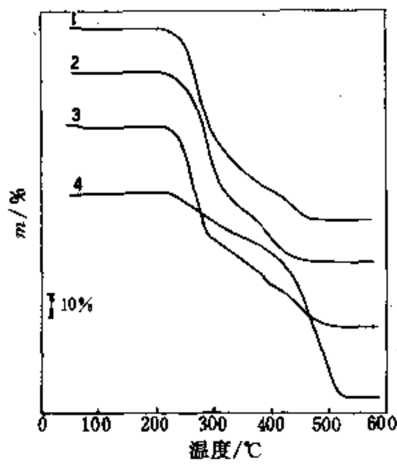


图 9-98　麦草及其组分在空气中的 TG 曲线

试样名称、来源同图 9-96

测试结果　如下表所示：

试样号	第一阶段		第二阶段	
	温度范围/℃	失重量 w/%	温度范围/℃	失重量 w/%
1	213.2～329.9	54.9	329.9～475.2	26.3
2	213.0～331.6	53.8	331.6～468.8	26.5
3	213.3～298.4	46.1	298.4～491.2	36.5
4	204.3～333.5	17.2	333.5～528.9	68.8

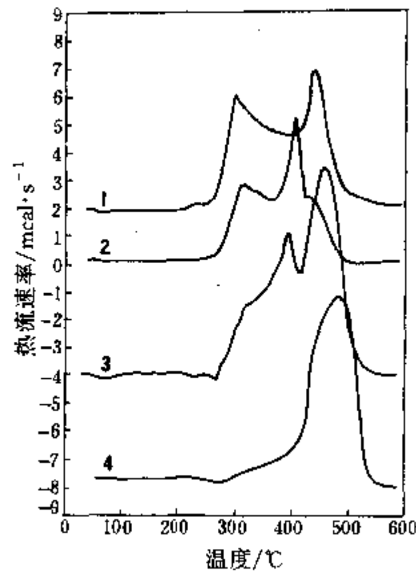
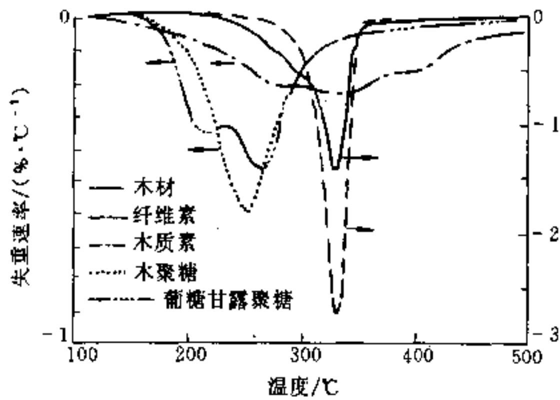


图 9-99　麦草及其组分在空气中的 DSC 曲线

试样名称、来源同图 9-96

测试结果　如下表所示：

试样号	热氧化分解起始温度/℃
1	204.7
2	220.8
3	211.6
4	203.2



试样名称　木材、纤维素、木质素、木聚糖、葡糖甘露聚糖

升温速率　1℃·min⁻¹；气氛　氮气

测试结果：

·木材的 DTG 曲线显示在（260～280）℃之间有一个缓慢的变化过程，在 330℃呈现特征峰值。纤维素的 DTG 曲线在 330℃呈峰值。木质素在 350℃和 420℃呈现不十分明显的峰值。木聚糖及葡糖甘露聚糖分别有其各自的特征峰值（详见 DTG 曲线）

图 9-100　木材及其成分的 DTG 曲线[1]

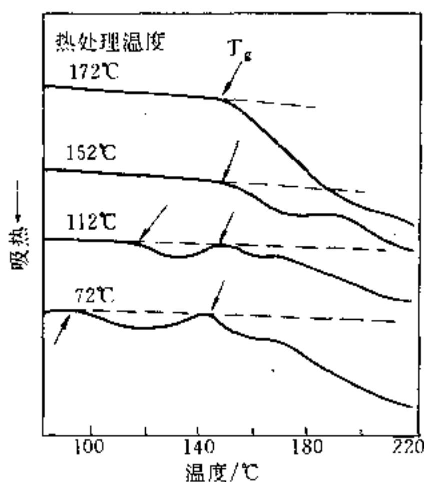


图 9-101　经不同温度热处理的磨木木质素的 DSC 曲线[1]

试样名称　磨木木质素（MWL）

实验条件　用云杉木粉制取磨木木质素，其分子式为 $C_9H_{9.1}O_{2.7}$（OCH_3）$_{0.95}$；试样在氮气氛下于不同温度处理 30min；仪器　Perkin-Elmer DSC-Ⅱ型差示扫描量热计

测试结果：

・对于在 132℃以下热处理的试样，可观察到两个玻璃化转变温度 T_g。在 132℃以上处理，则仅观察到一个 T_g。实际上，磨木木质素是由两个分子聚集体所组成，高于 132℃时，由于热运动比较充分，木质素分子未进行相分离和重组，而呈均一的分子聚集体，为此只观察到一个 T_g。这表明磨木木质素的玻璃态是非平衡态，分子的重排与热处理的温度、时间有关。

・对木质素的 T_g 影响较大的因素是木质素中存在的酚类与醇类化合物的羟基产生的氢键。存在氢键影响木质素的分子运动。为此当有氢键存在时将比没有氢键呈现较高的 T_g。有水存在可使这种氢键断裂，可用乙酰化或甲基化的方法去除这种氢键的影响。

参 考 文 献

1　日本熱測定学会编．応用熱分析．東京：日刊工業新聞社，1996

第十章　矿物的热分析曲线

由矿物的热分析曲线可以研究矿物的存在形式、类质同像、矿物中水的状态、矿物的有序度等。

这一章列出 133 组矿物热分析曲线，其中取自作者和参考文献［2］数据的实验条件如下：LCT-2B 型高温微量差热天平（文献［2］所用仪器为 LCT-2 型高温微量差热天平），北京光学仪器厂制造；试样量 10mg；　参比物 10mgAl_2O_3；　升温速率 20℃·min^{-1}；热电偶 Pt-PtRh；坩埚 Pt 或陶瓷。正文中与此实验条件相同的不再重述。

第一节　天然元素的热特性

自然元素最主要的热特性是物质的熔化，其次是多型转变及氧化。

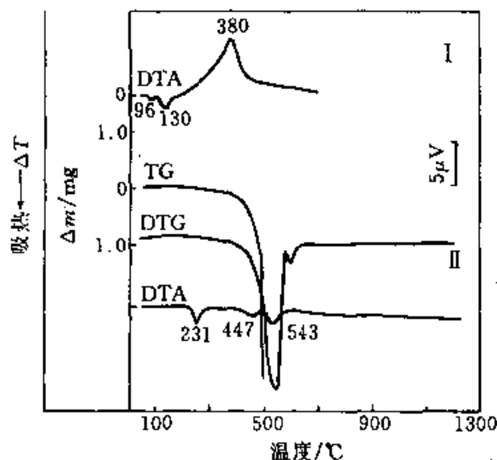


图 10-1　硫[1]和硒[2]的 DTA-TG-DTG 曲线

Ⅰ. 硫，Sulfur，S

试样量　100mg + 20mgAl_2O_3；参比物 150mg 焙烧后的 Al_2O_3；热电偶 Pt-Pt_{90}/Rh_{10} ϕ：（0.1～0.3）mm；升温速率 10℃·min^{-1}；气氛　空气

测试结果：

· 96℃吸热效应，硫从斜方结构转变成单斜结构；130℃吸热效应，硫熔化（硫熔点：119℃[3]）；380℃放热效应，熔融态硫氧化成 SO_2。

Ⅱ. 硒，Selenium Se

试样量　10mg；参比物　10mg

升温速率　10℃·min^{-1}；气氛　空气

测试结果：

· 231℃吸热效应，硒熔化（硒熔点：217℃[3]）；447℃吸热效应，熔融态硒蒸发，伴随失重。

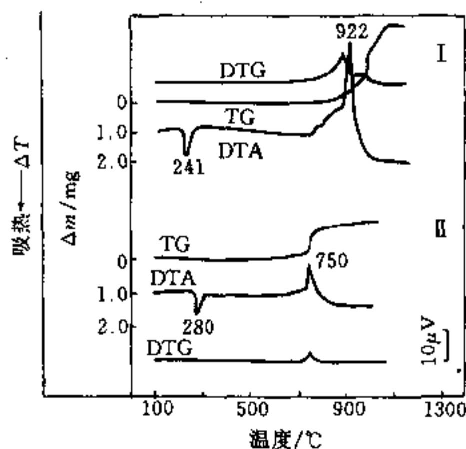


图 10-2　锡和铋的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称　Ⅰ. 锡，Tin，Sn；Ⅱ. 铋，Bismuth，Bi

测试结果：

· 锡　241℃吸热效应，锡熔化（锡熔点：231.91℃[3]）；922℃放热效应，锡氧化，生成 SnO_2，伴随增重。

· 铋　280℃吸热效应，铋熔化（铋熔点：273.1℃[3]）；750℃放热效应，熔融态铋氧化成 Bi_2O_3，伴随增重。

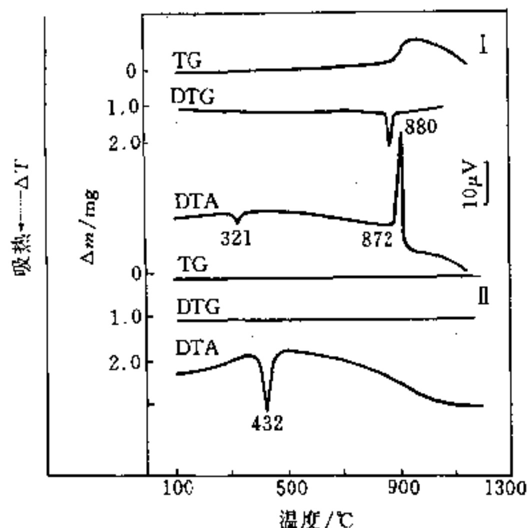


图 10-3 铅和锌的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ.铅，Lead，Pb；Ⅱ.锌，Zinc Zn

测试结果：

· 铅 321℃吸热效应，铅熔化(铅熔点:327.3℃[3])；872℃放热效应，铅氧化，生成 PbO，伴随增重。

· 锌 432℃吸热效应，锌熔化（锌熔点：419.4℃[3]）。

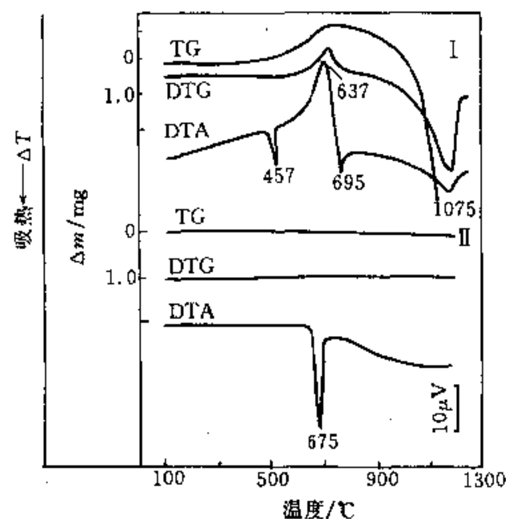


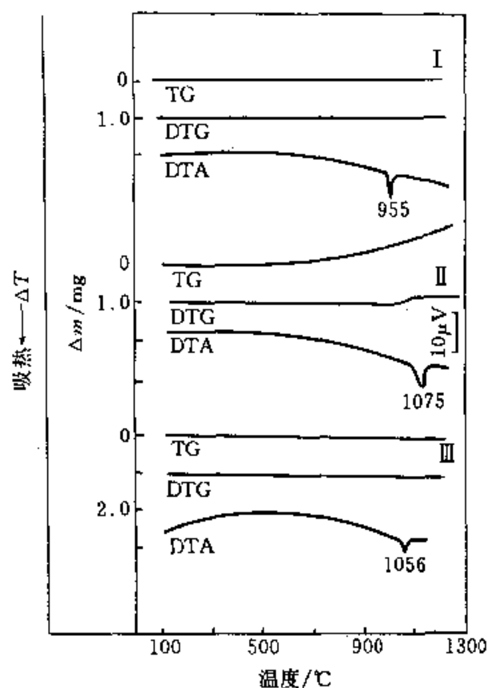
图 10-4 碲[2]和铝的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ.碲，Tellurium，Te；Ⅱ.铝，Aluminum，Al

测试结果：

· 碲 457℃吸热效应，碲熔化（碲熔点：449.5℃[3]）；637℃放热效应，熔融态碲氧化成 TeO_2；695℃吸热效应，TeO_2 熔化；800℃以后熔融态二氧化碲蒸发，伴随失重。

· 铝 675℃吸热效应，铝熔化（铝熔点：660.1℃[3]）。



试样名称 Ⅰ.银，Silver，Ag；Ⅱ.铜，Copper，Cu；Ⅲ.金，Gold，Au

测试结果：

· 银 955℃吸热效应，银熔化（银熔点：960.8℃[3]）。

· 铜 1075℃吸热效应，铜熔化（铜熔点：1083℃[3]）。

· 金 1056℃吸热效应，金熔化（金熔点：1063.0℃[3]）。

图 10-5 银、铜和金的 DTA-TG-DTG 曲线

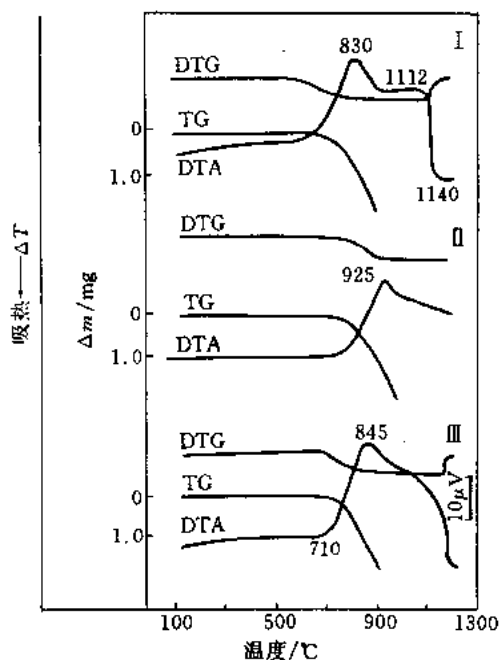


图 10-6 石墨和金刚石的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ. 石墨（土状），Graphite（claylike），C；Ⅱ. 石墨（片状），Graphite（flake），C；Ⅲ. 金刚石（合成），Diamond（synthetic），C

测试结果：

- 土状石墨 830℃放热效应，石墨氧化生成 CO_2，伴随失重；600℃石墨已开始氧化。
- 片状石墨 925℃放热效应，石墨氧化生成 CO_2 伴随失重；800℃石墨已开始氧化。
- 金刚石 845℃放热效应，金刚石氧化生成 CO_2 伴随失重；从 710℃金刚石已开始氧化。

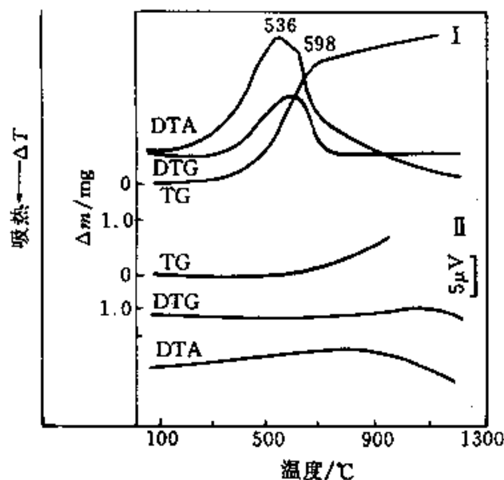


图 10-7 铁和镍的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 铁、Iron，Fe；Ⅱ. 镍，Nickel，Ni

测试结果：

- 铁 536℃和 598℃放热效应，铁氧化成 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3，伴随增重。
- 镍 700℃镍开始氧化，生成 NiO 和 Ni_2O_3 伴随增重。镍熔点：1453℃[3]。NiO 熔点：1984℃[4]。

第二节　卤化物、硫化物和氧化物矿物的热特性

一、卤化物的热特性

卤化物受热后的主要特性是卤化物的熔化，含水卤化物首先是脱水（通常是分阶段脱出）。

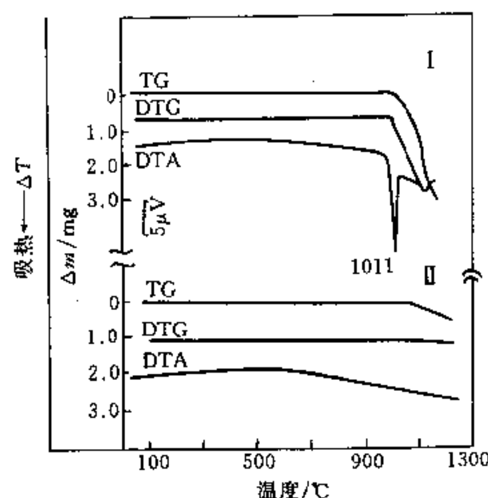


图 10-8　氟盐和萤石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称　Ⅰ. 氟盐, Villaumite, NaF　(Na 54.76%, F 45.24%); Ⅱ. 萤石, Fluorite, CaF_2　(Ca 51.1%, F 48.9%)

测试结果:

Ⅰ. 氟盐: 1011℃吸热效应，氟盐熔化并蒸发（氟盐熔点: 993℃[4]）。

Ⅱ. 萤石: DTA 曲线在 1200℃以内无变化（萤石熔点: 1360℃[5]）。

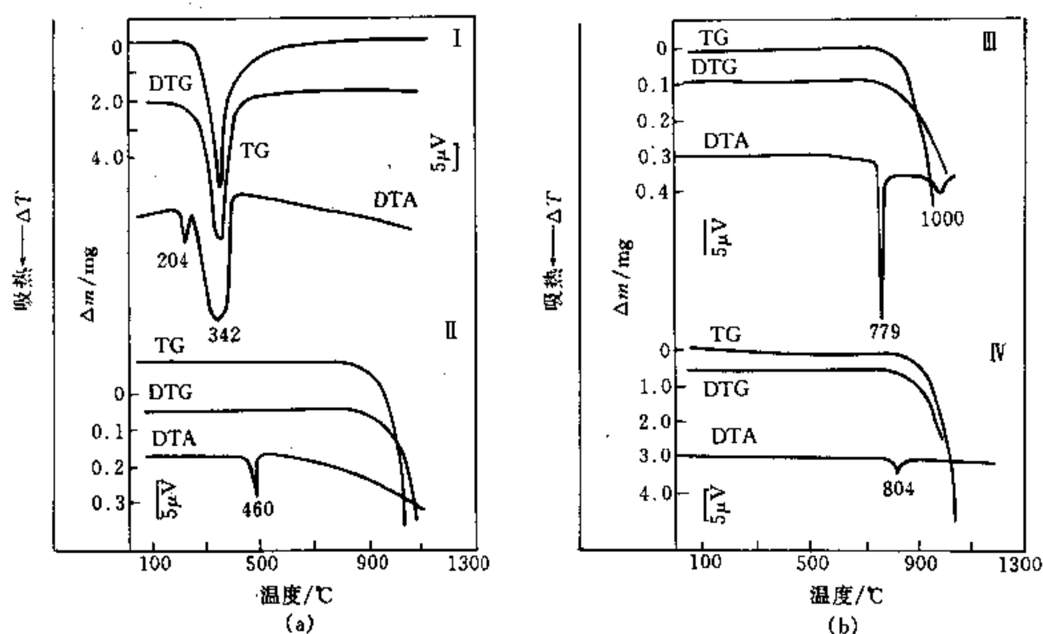


图 10-9　卤砂、角银矿、钾石盐和石盐的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称：Ⅰ．卤砂，Ammoniac，NH_4Cl；Ⅱ．角银矿，Chlorargyrite，AgCl；Ⅲ．钾石盐，Sylvite，KCl；Ⅳ．石盐，Halite，NaCl

测试结果：

· 卤砂　204℃吸热效应，卤砂熔化；342℃吸热效应，熔融态卤砂蒸发，伴随失重。

· 角银矿　460℃吸热效应，角银矿熔化（角银矿熔点：436℃[6]）；熔融态角银矿900℃以后蒸发。

· 钾石盐　779℃吸热效应，钾石盐熔化（钾石盐熔点：775℃[1]）；熔融态钾石盐随后蒸发。

· 石盐　804℃吸热效应，石盐熔化（石盐熔点：804℃[4]）；熔融态石盐随后蒸发。

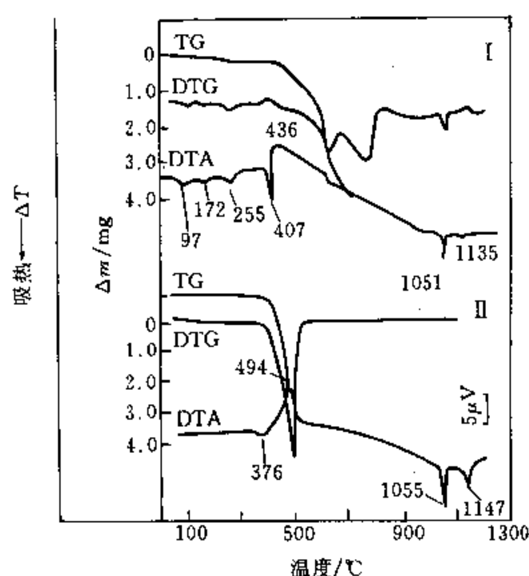


图 10-10　铜盐和碘铜矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称　Ⅰ．铜盐，Nantokite，CuCl，（Cu 64.19%，Cl 35.81%）；Ⅱ．碘铜矿，marshite，CuI，（Cu 33.37%，I 66.63%）

测试结果：

· 铜盐　97℃、172℃和 255℃吸热效应，铜盐发生多型转变；407℃吸热效应，铜盐分解为 Cu，放出 Cl_2 伴随失重；436℃放热效应，Cu 氧化成 CuO；1051℃吸热效应，CuO 转变成 Cu_2O 伴随失重；1135℃吸热效应，部分 Cu_2O 氧化成 CuO，伴随增重，生成 $2Cu_2O \cdot CuO$。

· 碘铜矿　376℃吸热效应，碘铜矿发生多晶型转变；494℃放热效应，碘铜矿分解成 Cu 和 I，铜氧化成 CuO，碘挥发，伴随失重；1055℃吸热效应，CuO 转变成 Cu_2O，伴随失重；1147℃吸热效应，部分 Cu_2O 氧化成 CuO，伴随增重，生成 $Cu_2O \cdot CuO$；含铜卤化物一般在 500℃以前分解，铜氧化物为 CuO；CuO 在 1050℃转变为 Cu_2O，Cu_2O 在 1135℃～1150℃之间部分氧化为 CuO，生成 $2Cu_2O \cdot CuO$。

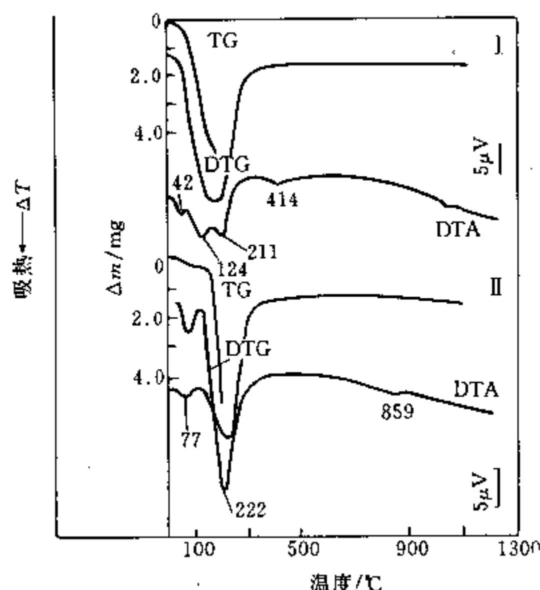


图 10-11　水铁盐和氯铝石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称　Ⅰ．水铁盐，Hydromolysite，$FeCl_3 \cdot 6H_2O$；Ⅱ．氯铝石，Chloraluminite，$AlCl_3 \cdot 6H_2O$，（Al 11.17%，Cl 44.06%，H_2O 44.77%）

测试结果：

· 水铁盐　42℃吸热效应，水铁盐发生多晶型转变；124℃吸热效应，水铁盐脱水，伴随失重；211℃吸热效应，$FeCl_3$ 分解，Fe 氧化成 Fe_2O_3，放出氯。

· 氯铝石　77℃和 222℃吸热效应，氯铝石脱水和分解，生成 Al_2O_3，伴随失重；859℃放热效应，α-Al_2O_3转变成 γ-Al_2O_3。

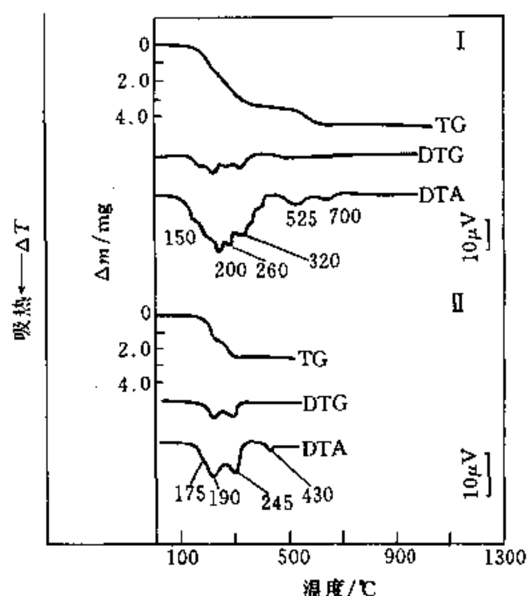


图 10-12 水氯镁石和光卤石 DTA-TG-DTG 曲线[7]

试样名称 Ⅰ. 水氯镁石，Bischofite，$MgCl_2 \cdot 6H_2O$，(Mg 11.96%，Cl 34.087%，H_2O 53.11%)；Ⅱ. 光卤石，Carnalite，$MgKCl_3 \cdot 6H_2O$，(K 14.1%，Mg 8.7%，Cl 38.3%，H_2O 38.9%)

测试结果：

· 水氯镁石 150℃、200℃、260℃和 320℃吸热效应，水氯镁石分阶段脱水（每摩尔试样脱出 4 mol H_2O），伴随失重；525℃和 700℃吸热效应，水氯镁石脱水（2mol H_2O），伴随失重，并生成 $MgCl_2$。

· 光卤石 175℃、190℃和 245℃吸热效应，光卤石分阶段脱水，伴随失重；430℃吸热效应，$MgKCl_3$ 熔化。

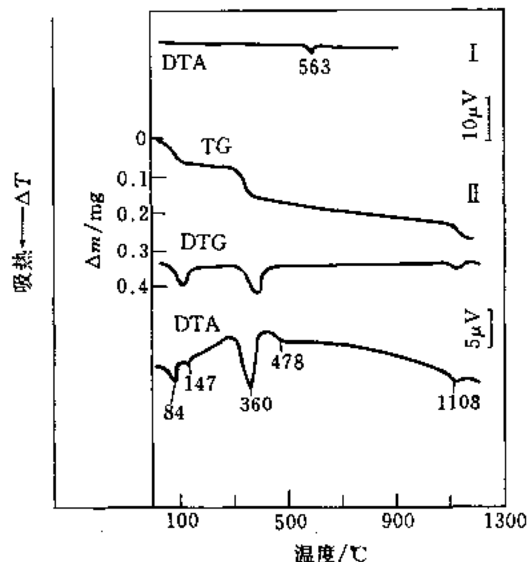


图 10-13 冰晶石[1]和氟铝钙石[2]的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ. 冰晶石，Cryolite，Na_3AlF_6，(Na 32.8%，Al 12.8%，F 54.4%)；Ⅱ. 氟铝钙石，Posopite，$CaAl_2(F,OH)_8$

测试结果：

· 冰晶石 562.7℃吸热效应，冰晶石发生多晶型转变，由单斜转变成立方。

· 氟铝钙石 84℃和 147℃吸热效应，氟铝钙石脱水并分解，生成 CaF_2 和 $Al(OH)_3$，伴随失重；360℃吸热效应，$Al(OH)_3$ 脱水生成 $AlO(OH)$；478℃吸热效应，$AlO(OH)$ 脱水生成 Al_2O_3；1108℃吸热效应。

二、硫化物矿物的热特性

硫化物的主要热特性是氧化分解，放热，释放出 SO_2 伴随失重，其分解氧化温度在 (300～800)℃，产物为氧化物，有时为硫酸盐，如铅转变为 $PbSO_4$。多元素的硫化物可形成较为复杂的氧化物。分解氧化物有的在较低温度下挥发，如 Hg 和 As_2O_3；有的在较高的温度下熔化，如 $PbSO_4$，Ag 等。有的硫化物在氧化分解前还具多型转变，如 Ag_2S 和 Cu_2S。

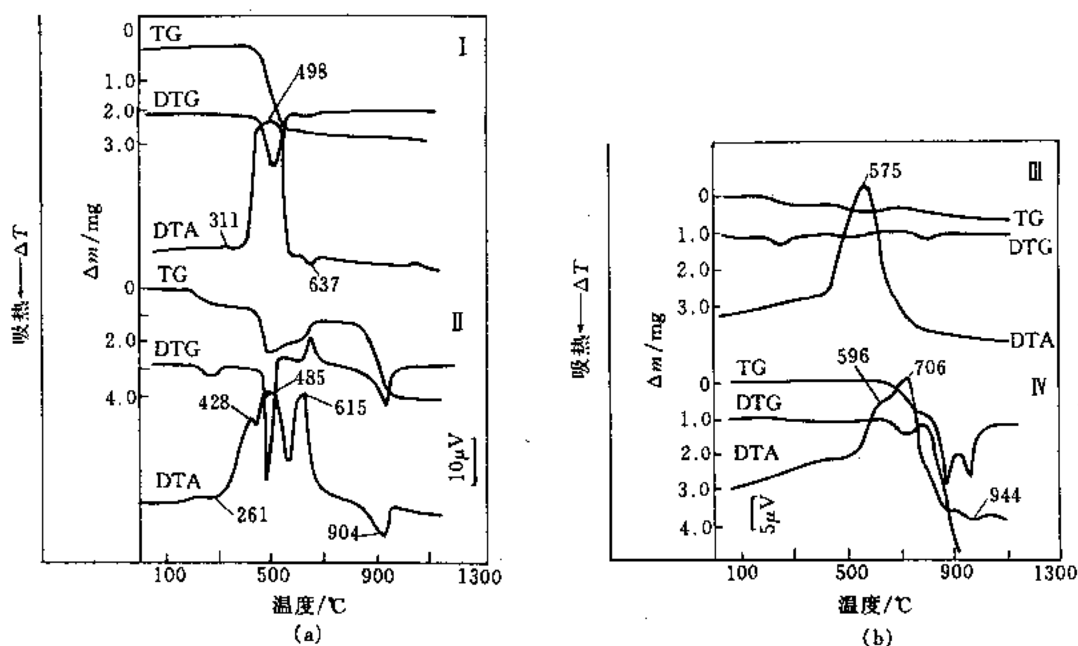


图 10-14 黄铁矿、褐硫锰矿（a）和辉钨矿、辉钼矿（b）的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 黄铁矿，Pyrtite，FeS_2，（Fe 46.55%，S 53.45%）；Ⅱ. 褐硫锰矿，Hauerite，MnS_2，（Mn 46.14%，S 53.84%）；Ⅲ. 辉钨矿，Tungstenite，WS_2，（W 74.16%，S 25.84%）；Ⅳ. 辉钼矿，Molybdenite，MoS_2，（Mo 59.94%，S 40.06%）

测试结果：

· 黄铁矿 311℃放热效应，黄铁矿发生多晶型转变；498℃放热效应，黄铁矿氧化和分解，形成 Fe_2O_3 放出 SO_2 伴随失重；637℃吸热效应，Fe_2O_3 转变成 Fe_3O_4 伴随失重。

· 褐硫锰矿 261℃吸热效应，部分褐硫锰矿分解；428℃和 485℃放热效应，褐硫锰矿分解并氧化，生成 MnS，放出 SO_2 伴随失重；615℃放热效应，MnS 氧化，生成 $MnSO_4$ 伴随增重；904℃吸热效应，$MnSO_4$ 分解，生成 Mn_3O_4，放出 SO_3 伴随失重。

· 辉钨矿 575℃放热效应，辉钨矿氧化、分解，生成 WO_3 放出 SO_2。

· 辉钼矿 596℃放热效应，辉钼矿开始氧化并分解；706℃放热效应，辉钼矿氧化成 MoO_3 放出 SO_2，伴随失重；800℃MoO_3 熔化（MoO_3 熔点：795℃[4]）并蒸发，伴随失重。

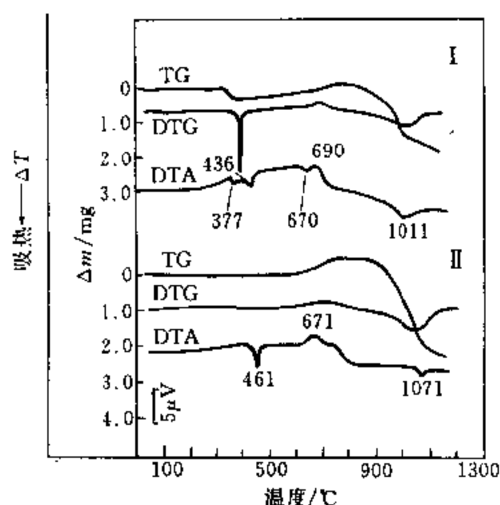


图 10-15 斜方碲金矿和碲金矿的DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ.斜方碲金矿 Krennerite，$AuTe_2$，(Au 43.59%，Te 56.43%)；Ⅱ.碲金矿 Calaverite，$AuTe_2$

试样量 Ⅰ 4.5mg；Ⅱ.6.0mg

测试结果：

·斜方碲金矿 377℃吸热效应，与斜方碲金矿伴生的矿物分解，伴随失重；436℃吸热效应，斜方碲金矿分解为 Te 与 Au，Te 熔化；670℃吸热效应，为伴生矿物的变化；690℃放热效应，Te 氧化为 TeO_2；800℃以后 TeO_2 升华；1011℃吸热效应。

·碲金矿 461℃吸热效应，碲金矿分解，生成 Au 和 Te，碲熔化（碲的熔点：449.5℃[3]）；671℃放热效应，碲氧化生成 TeO_2；800℃以后 TeO_2 升华；1071℃吸热效应，金熔化（金熔点：1063℃[3]）。

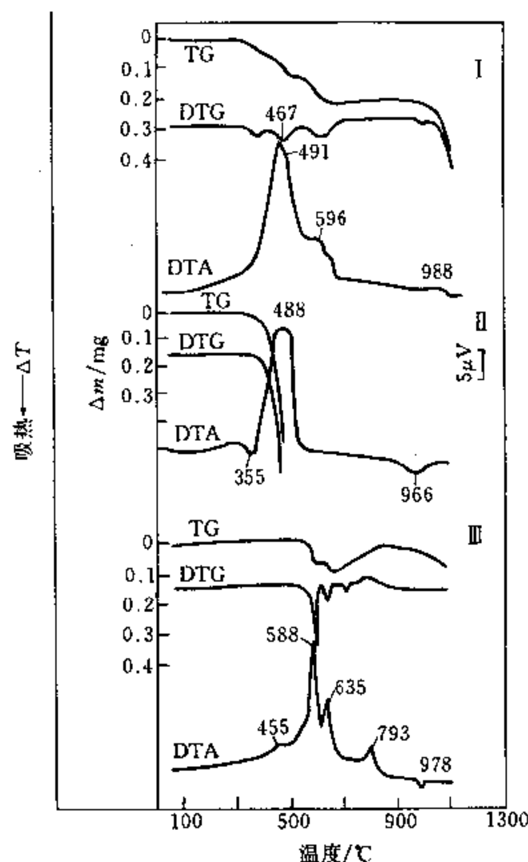


图 10-16 辉锑矿、雌黄和辉铋矿的DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ.辉锑矿，Stibnite，Sb_2S_3，(Sb 71.38%，S 28.62%)；Ⅱ.雌黄，Orpiment，As_2S_3（As 60.91%，S 39.09%)；Ⅲ.辉铋矿，Bismuthinite，Bi_2S_3，(Bi 81.30%，S 18.70%)

测试结果：

·辉锑矿 467℃和 491℃放热效应，辉锑矿氧化和分解，生成 Sb_2O_3 和 $Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$ 放出 SO_2；596℃放热效应，Sb_2O_3 转变成 $Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$。

·雌黄 355℃吸热效应，雌黄熔化（雌黄熔点：310℃[4]）；488℃放热效应，熔融态雌黄氧化，生成 As_2O_3 放出 SO_2，伴随失重。

·辉铋矿 455℃放热效应，部分辉铋矿氧化；588℃放热效应，Bi_2S_3 转变成 Bi_4S_5，Bi_2O_3 和 Bi，放出 SO_2 伴随失重；793℃放热效应，Bi 和 Bi_4S_5 氧化生成 Bi_2O_3 伴随增重；978℃吸热效应，Bi_2O_3 熔化。

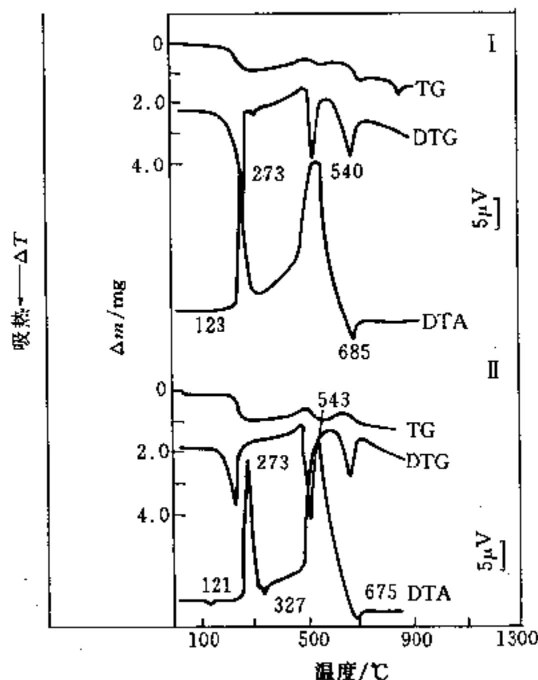


图 10-17 六方磁黄铁矿和单斜磁黄铁矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 六方磁黄铁矿，Hexagonal pyrrhotite, $Fe_{1-x}S$；Ⅱ. 单斜磁黄铁矿，Monoclinic pyrrhotite

测试结果：

· 121℃～123℃吸热效应，磁黄铁矿发生结构转变；273℃放热效应，磁黄铁矿部分分解，S 氧化放出 SO_2，但结构未发生变化；327℃吸热效应，单斜磁黄铁矿转变成六方磁黄铁矿；540℃～543℃放热效应，磁黄铁矿氧化分解，转变成 $Fe_2(SO_4)_3$、Fe_2O_3，放出 SO_2，伴随失重；675℃～685℃吸热效应，$Fe_2(SO_4)_3$ 分解，生成 Fe_2O_3，放出 SO_3，伴随失重。

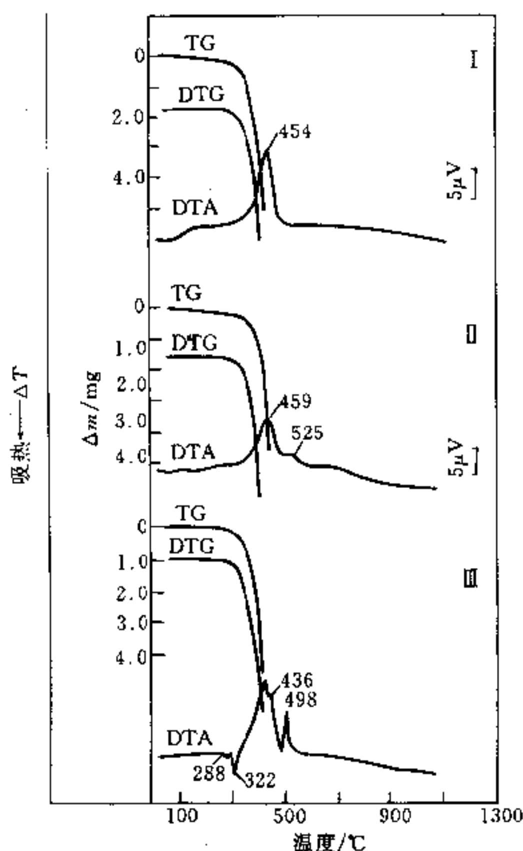


图 10-18 黑辰砂、辰砂和雄黄的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 黑辰砂，Metacinnabar, HgS,（Hg 86.22%，S 13.78%）；Ⅱ. 辰砂，Cinnabar, HgS；Ⅲ. 雄黄，Realgar, AsS,（As 70.1%，S 29.9%）

测试结果：

· 黑辰砂和辰砂 (454～459)℃放热效应，HgS 氧化，生成 Hg 和 SO_2，Hg 升华，SO_2 蒸发。

· 雄黄 288℃吸热效应，雄黄发生多晶型转变；322℃吸热效应，雄黄熔化（雄黄熔点：320℃[4]）；436℃和 498℃放热效应，熔融态雄黄分解和氧化，生成 As_2O_3 和 SO_2，两者同时排出。

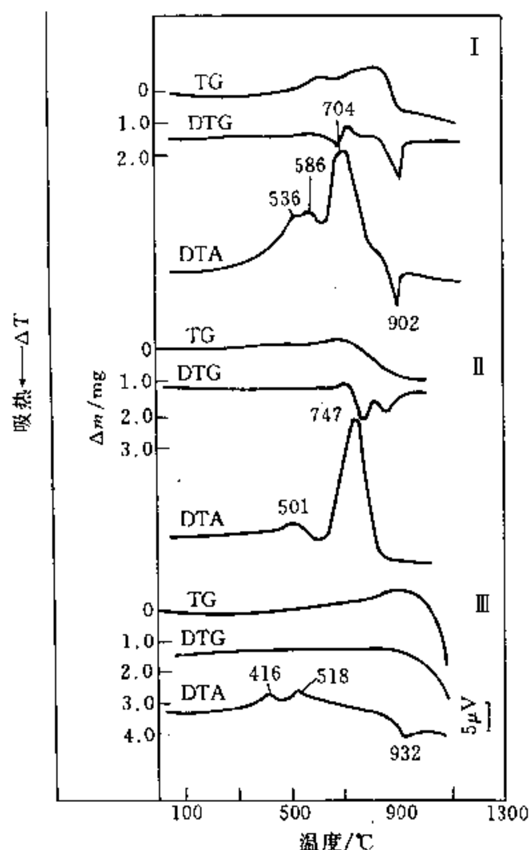


图 10-19 硫锰矿、闪锌矿和方铅矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 硫锰矿，Alabandite，MnS，（Mn 63.14%，S 36.86%）；Ⅱ. 闪锌矿，Sphalerite，ZnS，（Zn 67.10%，S 32.90%）；Ⅲ. 方铅矿 Galena PbS （Pb 86.60%，S 13.40%）

测试结果：

·硫锰矿 536℃放热效应，硫锰矿开始氧化；586℃放热效应，部分硫锰矿氧化生成黑锰矿，放出 SO_2；704℃放热效应，硫锰矿和黑锰矿氧化，生成 Mn_2O_3，放出 SO_2；902℃吸热效应，Mn_2O_3 变成 Mn_3O_4。

·闪锌矿 501℃放热效应，闪锌矿开始氧化；747℃放热效应，闪锌矿氧化分解，生成 ZnO，放出 SO_2，伴随失重。

·方铅矿 416℃，518℃放热效应，方铅矿开始氧化生成 Pb_3SO_6；932℃吸热效应，Pb_3SO_6 分解为 $PbSO_4$ 和 PbO，放出 SO_2，伴随失重，PbO 熔化。

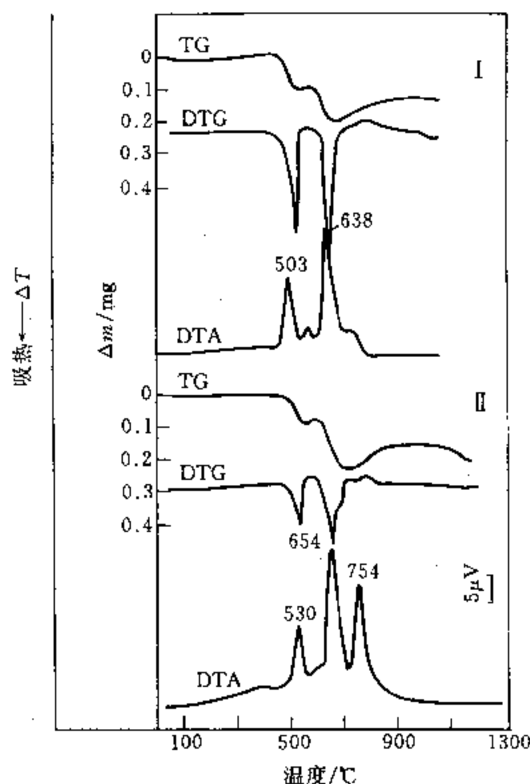


图 10-20 红砷镍矿和砷镍矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 红砷镍矿，Nickeline，NiAs，（Ni 43.92%，As 56.08%）；Ⅱ. 砷镍矿，Maucherite，$Ni_{11}As_8$，（Ni 51.85%，As 48.15%）

测试结果：

·红砷镍矿 503℃放热效应，红砷镍矿氧化和分解，生成 Ni_5As_2 和 As_2O_3，As_2O_3 蒸发，伴随失重；638℃放热效应，Ni_5As_2 氧化，生成 $Ni_6(AsO_4)_2O_3$、NiO 和 As_2O_3，As_2O_3 蒸发，伴随失重。

·砷镍矿 530℃放热效应，部分砷镍矿分解，氧化，生成 As_2O_3，As_2O_3 蒸发，伴随失重；654℃放热效应，砷镍矿氧化，分解，生成 NiO，Ni_5As_2 和 As_2O_3，As_2O_3 蒸发，伴随失重；754℃放热效应，Ni_5As_2 氧化，生成 $Ni_6(AsO_4)_2O_3$ 和 As_2O_3，As_2O_3 蒸发。

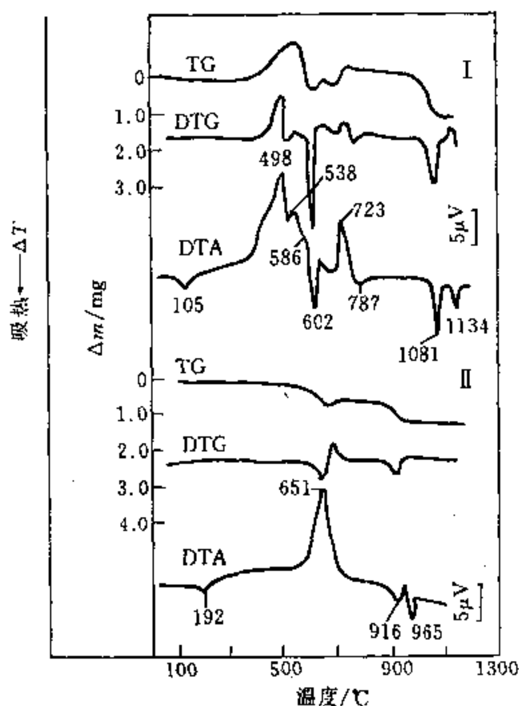


图 10-21 辉铜矿和螺状硫银矿的 DTA-TG-DTG 曲线[1]

试样名称 Ⅰ. 辉铜矿，Chalcocite，Cu_2S，（Cu 79.7%，S 20.3%）；Ⅱ. 螺状硫银矿，Acanthite，Ag_2S，（Ag 87.06%，S 12.94%）

测试结果：

·辉铜矿 105℃吸热效应，辉铜矿发生结构转变由 α-Cu_2O 转变成 β-Cu_2O；498℃，538℃和 586℃放热效应，辉铜矿氧化生成 $CuSO_4$，伴随增重；602℃吸热效应，$CuSO_4$ 分解生成 Cu_2O 放出 SO_3，伴随失重；723℃放热效应，Cu_2O 氧化成 CuO，伴随增重；787℃吸热效应，部分 CuO 还原 Cu_2O；1081℃吸热效应，CuO 还原 Cu_2O，伴随失重；1134℃吸热效应，部分 Cu_2O 氧化成 CuO，生成 $2Cu_2O \cdot CuO$。

·螺状硫银矿 192℃吸热效应，螺状硫银矿发生多晶型转变；651℃放热效应，螺状硫银矿氧化，生成 Ag_2SO_4 放出 SO_2，伴随失重；916℃吸热效应，Ag_2SO_4 分解成银放出 SO_3，伴随失重；965℃吸热效应，银熔化（熔点：960℃[3]）。

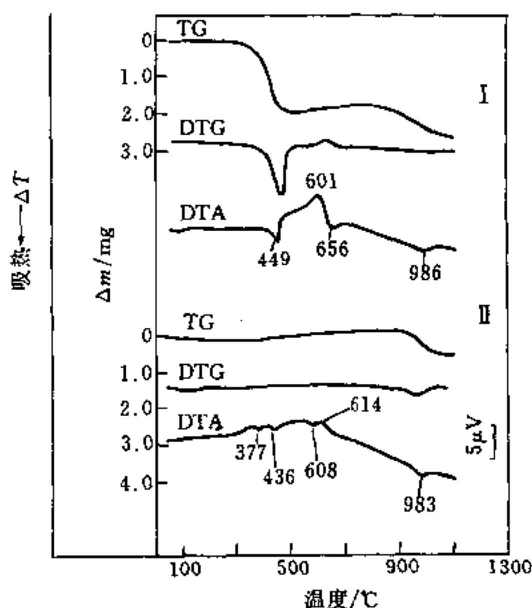


图 10-22 碲汞矿和针碲金银矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ：碲汞矿，Coloradoite，HgTe，（Hg 61.14%，Te 38.86%）；Ⅱ. 针碲金银矿，Sylvanite，$AgAuTe_4$，（Ag 13.22%，Au 24.19%，Te 62.59%）

测试结果：

·碲汞矿 449℃吸热效应、碲汞矿分解，生成汞和碲，汞挥发，碲熔化；601℃放热效应，碲氧化，生成 TeO_2；656℃吸热效应，TeO_2 熔化；986℃吸热效应，TeO_2 蒸发。

·针碲金银矿 337℃吸热效应，针碲金银矿分解；436℃吸热效应，碲熔化；在 500℃氧化生成 TeO_2；608℃吸热效应，TeO_2 熔化；983℃吸热效应，银熔化，TeO_2 蒸发。

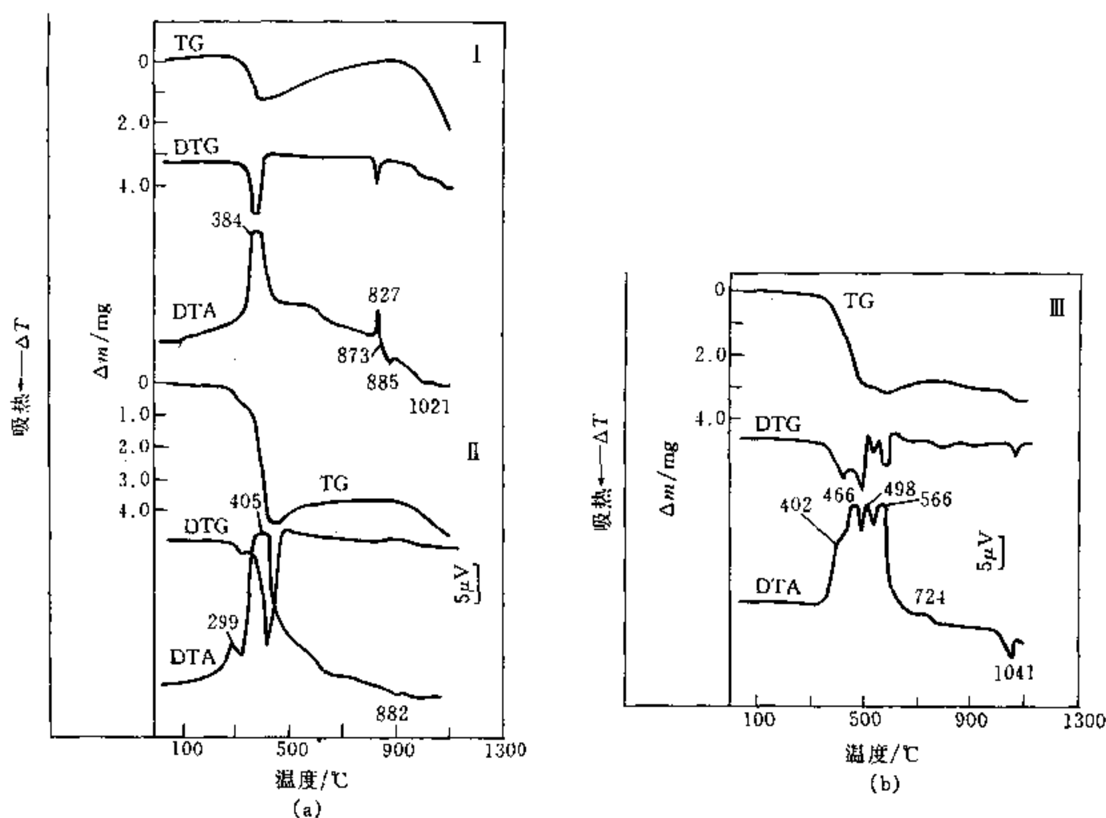


图 10-23 灰硫砷铅矿、脆硫砷铅矿和硫砷铜矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 灰硫砷铅矿，Jardanite，$Pb_{14}(As, Sb)_6S_{23}$；Ⅱ. 脆硫砷铅矿，Sartorite，$PbAs_2S_4$，(Pb 42.70%，As 30.87%，S 26.43%)；Ⅲ. 硫砷铜矿，Enargite，Cu_3AsS_4，(Cu 48.42%，As 19.02%，S 32.56%)

测试结果：

· 灰硫砷铅矿 384℃放热效应，灰硫砷铅矿氧化分解，生成 PbS、$PbSO_4$，放出 As_2O_3 和 SO_2；827℃放热效应，PbS 氧化成 $PbSO_4$，部分 $PbSO_4$ 变成 $Pb_3(SO_4)O_2$ 放出 SO_2；873℃吸热效应，$PbSO_4$ 熔化；885℃吸热效应，$Pb_3(SO_4)O_2$ 熔化；1021℃吸热效应，$Pb_3(SO_4)O_2$ 蒸发。

· 脆硫砷铅矿 299℃放热效应，脆硫砷铅矿分解、氧化，生成 PbS、$PbSO_4$ 和 AsS，放出 SO_2 伴随失重；405℃放热效应，PbS 和 AsS 氧化成 $PbSO_4$ 和 As_2O_3，随即放出 As_2O_3；882℃吸热效应，$PbSO_4$ 熔化。

· 硫砷铜矿 402℃放热效应，硫砷铜矿分解、氧化，生成 $Cu_{12}As_4S_{13}$ 和 $Cu_6^{1+}Cu^{2+}S_4$，放出 As_2O_3；466℃放热效应，$Cu_{12}As_4S_{13}$ 氧化成 $CuSO_4$，放出 As_2O_3 和 SO_2；498℃放热效应，Cu_6CuS_4 氧化，分解，生成 $CuSO_4$，放出 SO_2；566℃放热效应，部分 $CuSO_4$ 分解成 CuO，放出 SO_3；724℃放热效应，余下的 $CuSO_4$ 分解成 CuO，放出 SO_3；1041℃吸热效应，CuO 还原成 Cu_2O。

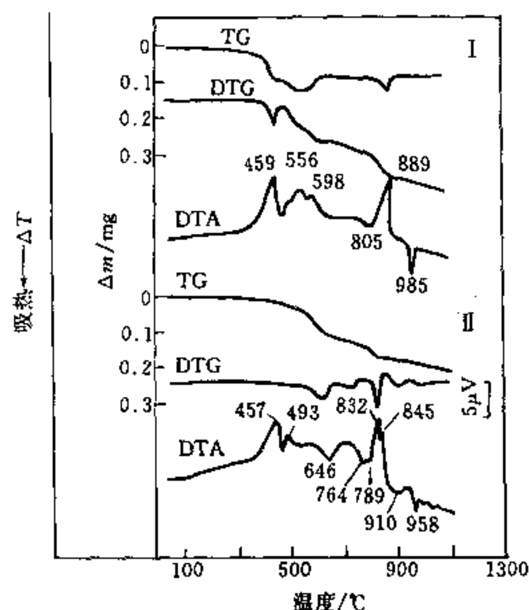


图 10-24 淡红银矿和深红银矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ．淡红银矿，Proustite，Ag_3AsS_3，（Ag 65.42%，As 15.15%，S 19.44%）；Ⅱ．深红银矿，Pyrargyrite，$AgSbS_3$，（Ag 59.76%，Sb 22.48%，S 17.76%）

测试结果：

·淡红银矿 459℃放热效应，淡红银矿氧化、分解、生成 Ag_2S，Ag_7AsS_6 和 As_2O_3，放出 SO_2，伴随失重；556℃放热效应，部分 Ag_7AsS_6 氧化成 Ag_2S 放出 As_2O_3，伴随失重；598℃放热效应，剩余的 Ag_7AsS_6 氧化成 Ag_2S 放出 As_2O_3，伴随失重；889℃放热效应，Ag_2S 氧化、分解，生成 Ag 放出 SO_2，伴随失重；985℃吸热效应，银熔化。

·深红银矿 457℃放热效应，部分深红银矿分解氧化，生成 $Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$、Ag_2S 放出 SO_2，伴随失重；493℃放热效应，剩余的深红银矿分解并氧化；646℃吸热效应，部分 Ag_2S 分解氧化成 Ag，$Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$ 生成 Sb_2O_5，放出 SO_2，伴随失重；764℃和789℃吸热效应，Sb_2O_5 部分变成 Sb_2O_3；832℃和 845℃加热效应，Ag_2S 分解成 Ag 和 SO_2；910℃吸热效应，Sb_2O_3 熔化；958℃吸热效应，Ag 熔化。

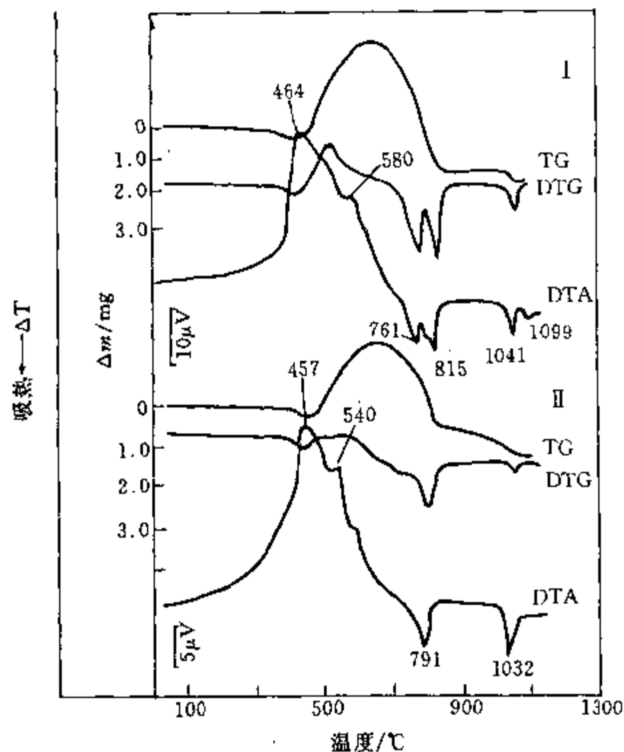


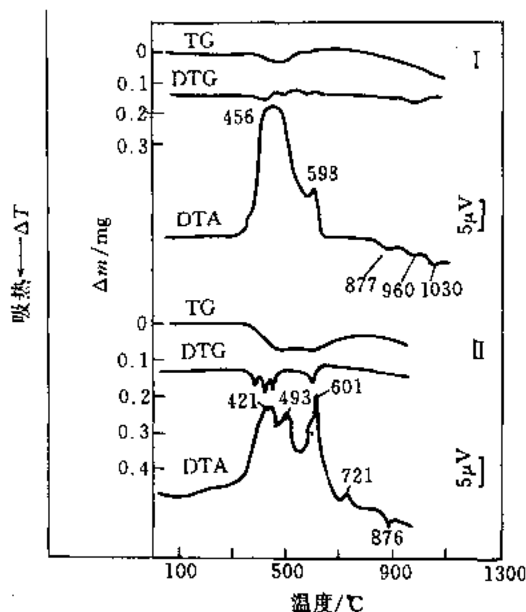
图 10-25 黄铜矿和斑铜矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ．黄铜矿，Chalcopyrite，$CuFeS_2$，（Cu 34.56%，Fe 30.52%，S 34.92%）；Ⅱ．斑铜矿，Bornite，Cu_5FeS_4，（Cu 63.33%，Fe 11.10%，S 25.55%）

测试结果：

·黄铜矿 464℃和 580℃放热效应，黄铜矿氧化成 $CuSO_4$ 和 $Fe_2(SO_4)_3$，伴随增重，761℃吸热效应，$Fe_2(SO_4)_3$和部分 $CuSO_4$ 分解成 CuO 和 Fe_2O_3，放出 SO_2，伴随失重；815℃吸热效应，剩余的 $CuSO_4$ 分解成 CuO 放出 SO_2，伴随失重；1041℃吸热效应，CuO 还原成 Cu_2O，伴随失重；1099℃吸热效应，部分 Cu_2O 氧化成 CuO，伴随增重，生成 $Cu_2O \cdot CuO$。

·斑铜矿 457℃放热效应，斑铜矿氧化生成 Cu_2S 和 Fe_2O_3，放出 SO_2，伴随失重；540℃放热效应，Cu_2S 氧化，生成 $CuSO_4$，伴随增重；791℃吸热效应，$CuSO_4$ 分解成 CuO 放出 SO_3，伴随失重；1032℃吸热效应，CuO 还原成 Cu_2O，伴随失重。



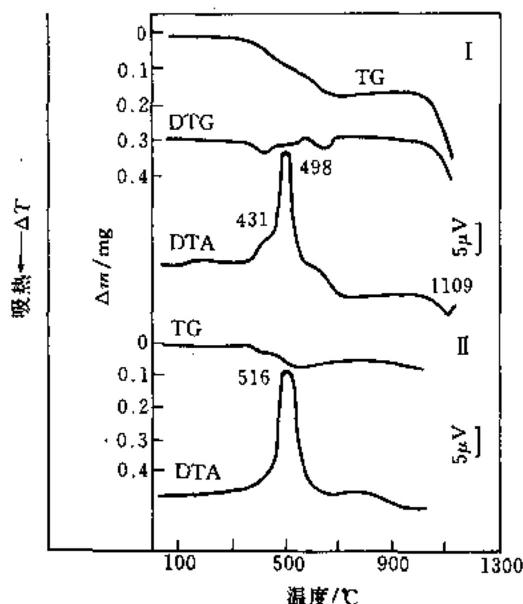


图 10-26 斜硫锑铅矿和板硫锑铅矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 斜硫锑铅矿，Plagionite，$Pb_5Sb_8S_{17}$，(Pb 40.75%，Sb 37.78%，S 21.47%)；Ⅱ. 板硫锑铅矿，Semseyite，$Pb_9Sb_8S_{21}$

测试结果：

· 斜硫锑铅矿 456℃和598℃放热效应，斜硫锑铅矿氧化生成 $PbSO_4$ 和 $Pb_3(SbO_4)_2$ 放出 SO_2，伴随失重；877℃吸热效应，$PbSO_4$ 熔化；960℃吸热效应，$Pb_3(SbO_4)_2$ 变成 $Pb(SbO_3)_2$。

· 板硫锑铅矿 421℃放热效应，板硫锑铅矿分解、氧化，生成 PbS 和 Sb_2O_3，放出 SO_2，伴随失重；493℃放热效应，部分 PbS 氧化成 $PbSO_4$；601℃放热效应，剩余的 PbS 氧化成 $PbSO_4$；721℃放热效应，Sb_2O_3 和部分 $PbSO_4$ 生成 $Pb(SbO_3)_2$，放出 SO_3；876℃吸热效应，$PbSO_4$ 熔化。

图 10-27 硫锑汞矿和辉铁锑矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 硫锑汞矿，Livingstonite，$HgSb_4S_2S_6$，(Hg 21.25%，Sb 51.59%，S 27.16%)；Ⅱ. 辉铁锑矿，Berthierite，$FeS\cdot Sb_2S_3$，(Fe 13.21%，Sb 56.55%，S 30.24%)

测试结果：

· 硫锑汞矿 431℃放热效应，硫锑汞矿分解生成 HgS_2 和 Sb_2O_3，HgS_2 又氧化成 Hg 和 SO_2，Hg 蒸发，放出 SO_2，伴随失重；498℃放热效应，Sb_2S_3 氧化成 Sb_2O_3 放出 SO_2，伴随失重；1109℃吸热效应，Sb_2O_3 挥发。

· 辉铁锑矿 516℃放热效应，辉铁锑矿分解成 FeS 和 Sb_2S_3，FeS 氧化成 Fe_2O_3，放出 SO_2；Sb_2S_3 氧化成 Sb_2O_3，放出 SO_2，伴随失重。

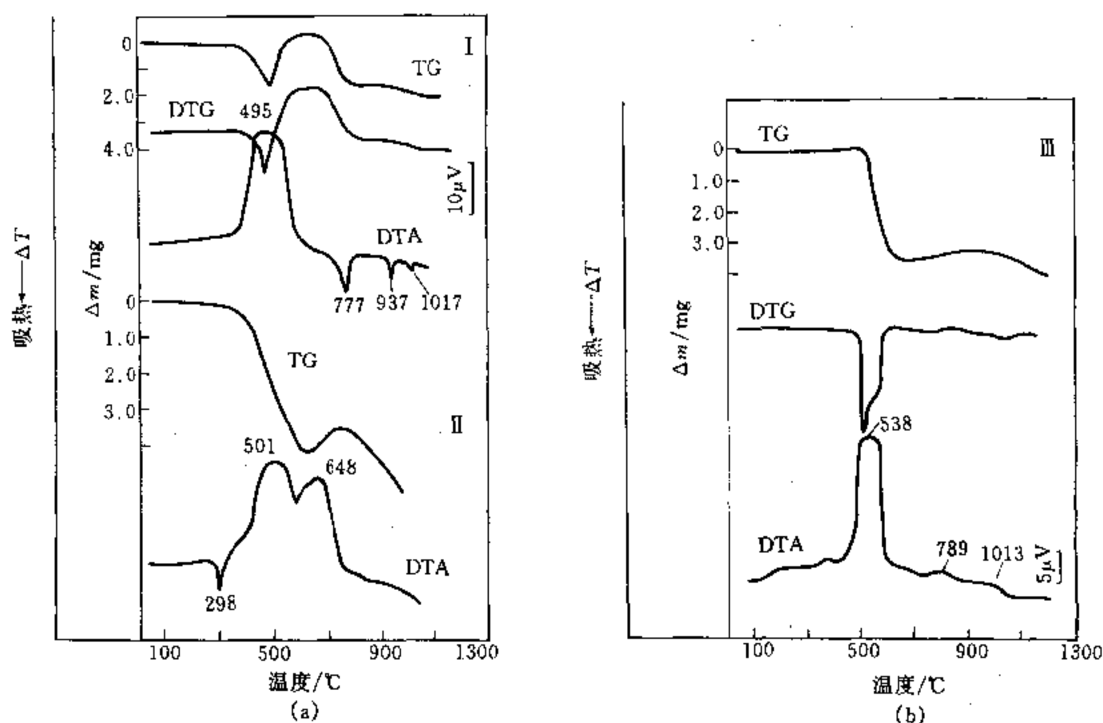


图 10-28 砷黝铜矿和红铊矿（a）、毒砂（b）的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 砷黝铜矿，Tennantite，$Cu_{12}As_4S_{13}$，（Cu 51.57%，As 20.26%，S 28.17%）；Ⅱ. 红铊矿，Lrandite，$TlAsS_2$（Tl 59.46%，As 21.87%，S 18.67%）；Ⅲ. 毒砂，Arsenopyrite，FeAsS，（Fe 34.40%，As 46.01%，S 19.69%）

测试结果：

·砷黝铜矿 495℃放热效应，砷黝铜矿 320℃开始分解，生成 Cu_2S、CuS 和 As_2S_3。As_2S_3 随后氧化成 As_2O_3 并挥发，伴随失重；在 500℃时 Cu_2S 和 CuS 氧化成 $CuSO_4$，伴随增重；777℃吸热效应，$CuSO_4$ 分解成 CuO，放出 SO_3，伴随失重；937℃吸热效应，Sb_2O_3（Sb 是砷的类质同象）挥发，伴随失重；1017℃吸热效应，CuO 还原成 Cu_2O，伴随失重。

·红铊矿 298℃吸热效应，红铊矿分解生成 Tl_2S 和 As_2S_3；501℃放热效应，As_2S_3 氧化，生成 As_2O_3 和 SO_2 并同时放出，伴随失重；648℃放热效应，Tl_2S 氧化，生成 Tl_2O_3，放出 SO_2，750℃以后 Tl_2O_3 升华。

·毒砂 538℃放热效应，毒砂氧化，生成 γ-Fe_2O_3，放出 As_2O_3 和 SO_2，伴随失重；789℃放热效应，γ-Fe_2O_3 变成 α-Fe_2O_3。

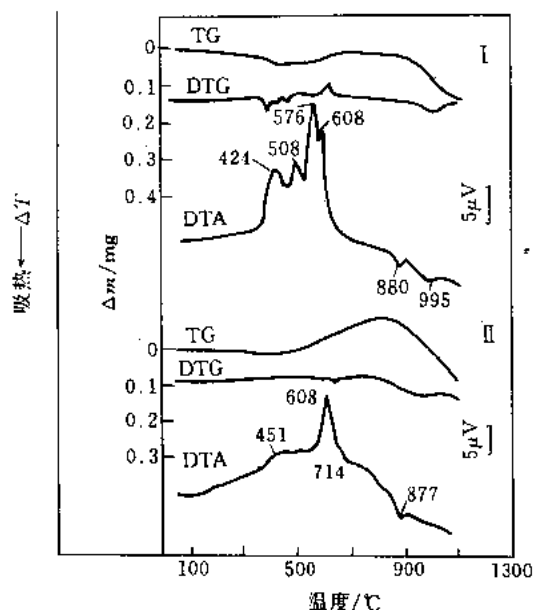


图 10-29 硫锑铅矿和辉铋铅矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 硫锑铅矿，Boulangerite，$Pb_5Sb_4S_{11}$，（Pb 55.42%，Sb 25.69% S 18.89%）；Ⅱ. 辉铋铅矿，Galenobismutite P，$PbBi_2S_4$，（Pb 27.50%，Bi 55.48%，S 17.02%）

测试结果：

· 硫锑铅矿 424℃放热效应，部分硫锑铅矿分解氧化，生成 PbS 和 Sb_2O_3 放出 SO_2，伴随失重；508℃放热效应，剩余的硫锑铅矿分解，氧化，生成 PbS 和 Sb_2O_3 放出 SO_2，伴随失重；576℃放热效应，部分 PbS 氧化生成 $PbSO_4$，伴随增重；608℃放热效应，剩余的 PbS 氧化，生成 $PbSO_4$，伴随增重；880℃吸热效应，$PbSO_4$ 熔化；995℃吸热效应，$PbSO_4$ 和 Sb_2O_3 挥发。

· 辉铋铅矿 451℃、608℃和714℃放热效应，辉铋铅矿分解和氧化，生成 $PbSO_4$ 和 Bi_2O_3；877℃吸热效应，Bi_2O_3 和 $PbSO_4$ 熔化，随后挥发。

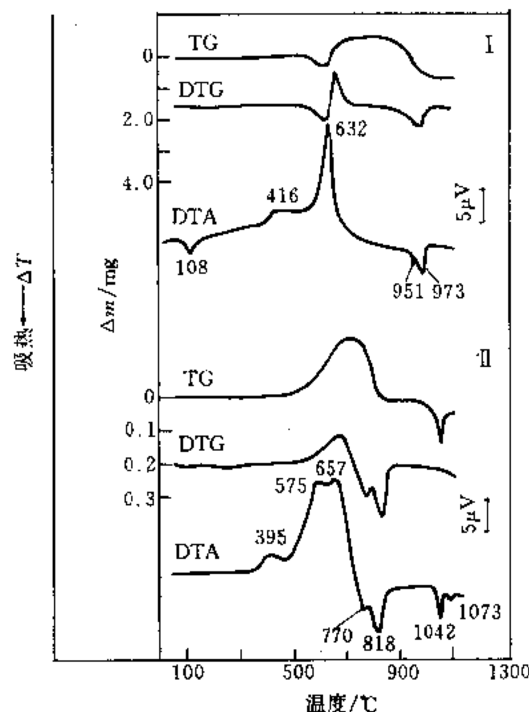


图 10-30 硫铜银矿和黄锡矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 硫铜银矿；Stromeyerite，AgCuS，（Ag 53.01%，Cu 31.24%，S 15.75%）；Ⅱ. 黄锡矿，Sannite，Cu_2FeSnS_4，（Cu 29.58%，Fe 12.99%，Sn 27.61%，S 29.82%）

测试结果：

· 硫铜银矿 108℃吸热效应，硫铜银矿发生多晶型转变；416℃放热效应，硫铜银矿分解，生成 Ag_2S 和 Cu_2S；632℃放热效应，Ag_2S 分解和氧化，生成 Ag 放出 SO_2，伴随失重。Cu_2S 氧化，生成 $CuSO_4$，伴随增重；951℃吸热效应，$CuSO_4$ 分解，生成 CuO 放出 SO_3，伴随失重；973℃吸热效应，Ag 熔化。

· 黄锡矿 395℃放热效应，黄锡矿发生多晶型转变，575℃和 657℃放热效应，黄锡矿分解、氧化生成 SnO，$CuSO_4$ 和 $Fe_2(SO_4)_3$，放出 SO_2；770℃吸热效应，$CuSO_4$ 分解，生成 CuO 放出 SO_3，伴随失重；818℃吸热效应，$Fe_2(SO_4)_3$ 分解，生成 Fe_2O_3 放出 SO_3，伴随失重；1042℃吸热效应，CuO 还原成 Cu_2O；1073℃吸热效应，部分 Cu_2O 氧化成 CuO，生成 $2Cu_2O \cdot CuO$。

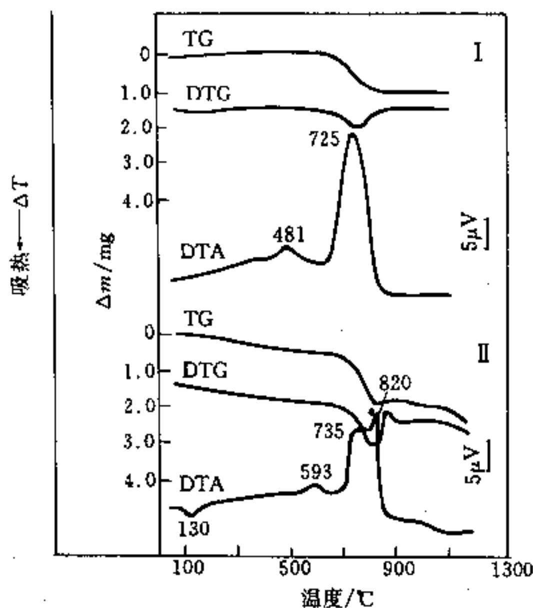


图 10-31 硫锡铅矿和辉砷钴矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 硫锡铅矿, Teallite, $PbSnS_2$, (Pb 53.05%, Sn 30.51%, S 16.44%); Ⅱ. 辉砷钴矿, Cobaltite, CoAsS, (Co 35.41%, As 45.26%, S 19.33%)

测试结果:

· 硫锡铅矿 481℃放热效应, 硫锡铅矿发生多晶型转变; 725℃放热效应, 硫锡铅矿分解, 氧化生成 $PbSO_4$ 和 SnO_2 放出 SO_2, 伴随失重。

· 辉砷钴矿 130℃吸热效应, 辉砷钴矿发生多晶型转变; 593℃放热效应, 辉砷钴矿发生另一多晶型转变; 735℃放热效应, 辉砷钴矿分解, 氧化生成 CoAs 放出 SO_2, 伴随失重; 820℃放热效应, CoAs 氧化, 生成 $Co_3As_2O_8$ 和 As_2O_3, As_2O_3 挥发, 伴随失重。

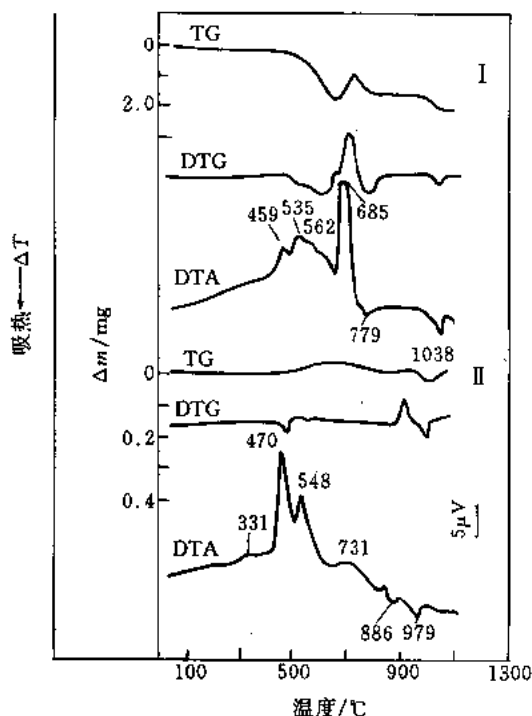


图 10-32 黝铜矿和脆硫锑铅矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 黝铜矿, Tetrahedrit, $Cu_{12}Sb_4S_{13}$, (Cu 45.77%, Sb 29.22%, S 25.01%); Ⅱ. 脆硫锑铅矿, Jamesonite, $Pb_4FeSb_6S_{14}$, (Pb 40.16%, Fe 2.71%, Sb 35.39%, S 21.74%)

测试结果:

· 黝铜矿 459℃、535℃和562℃放热效应, 黝铜矿分解, 氧化生成 CuS 和 $CuSb_2O_6$, 放出 SO_2, 伴随失重; 685℃放热效应, CuS 氧化, 生成 $CuSO_4$, 伴随增重; 779℃吸热效应, $CuSO_4$ 分解, 生成 CuO 放出 SO_3, 伴随失重; 1038℃吸热效应, CuO 还原成 Cu_2O, 伴随失重。

· 脆硫锑铅矿 331℃放热效应, 脆硫锑铅矿发生多晶型转变; 470℃放热效应, 脆硫锑铅矿分解, 氧化生成 $Fe_2(SO_4)_3$、PbS 和 Sb_2S_3; 548℃放热效应, PbS 氧化, 生成 $PbSO_4$, 伴随增重; 731℃放热效应, $PbSO_4$ 和 Sb_2S_3 生成 $Pb_3(SbO_4)_2$, 放出 Sb_2O_3 和 SO_3, 伴随失重; 886℃吸热效应, $Pb_3(SbO_4)_2$ 分解, 生成 $Pb(SbO_3)_2$ 和 $PbO\cdot Pb(SbO_3)_2$; 979℃吸热效应。

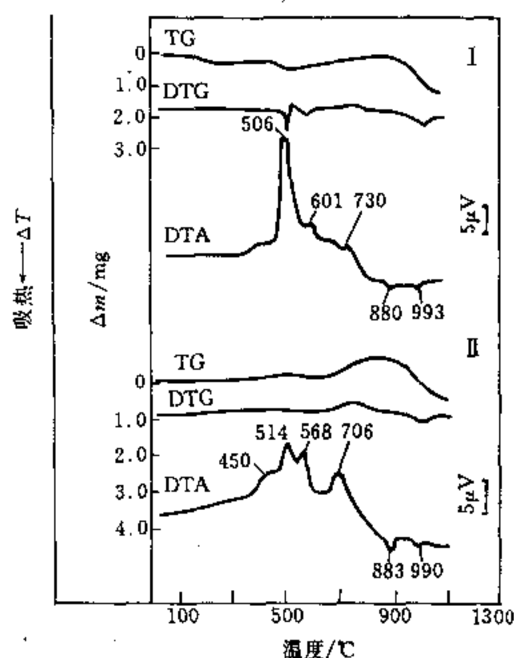


图 10-33 圆柱锡矿和辉锑锡铅矿的

DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 圆柱锡矿，Cylindrite，$Pb_3Sb_2Sn_4S_{14}$，(Pb 34.75%，Sb 13.62%，Sn 26.54%，S 25.09%)；Ⅱ. 辉锑锡铅矿，Franckeite，$Pb_5Sb_2Sn_3S_{14}$，(Pb 49.71%，Sb 11.69%，Sn 17.09%，S 21.51%)

测试结果：

· 圆柱锡矿 506℃放热效应，圆柱锡矿分解，氧化生成 SnO_2，PbS 和 Sb_2S_3，放出 SO_2，伴随失重；601℃放热效应，部分 PbS 氧化，生成 $PbSO_4$；730℃放热效应，部分 PbS 和 Sb_2S_3 生成 $PbO\cdot Pb(SbO_3)_2$；880℃吸热效应，$PbSO_4$熔化；993℃吸热效应，熔融态 $PbSO_4$ 蒸发。

· 辉锑锡铅矿 450℃放热效应，辉锑锡铅矿分解，氧化生成 SnO_2、PbS、Sb_2S_3、放出 SO_2；514℃放热效应，部分 PbS 氧化，生成 $PbSO_4$；568℃放热效应，剩余的 PbS 氧化，生成 $PbSO_4$；706℃放热效应，$PbSO_4$ 和 Sb_2S_3 生成 $PbO\cdot Pb(SbO_3)_2$；883℃吸热效应，$PbSO_4$ 熔化；990℃吸热效应，熔融态 $PbSO_4$ 蒸发。

三、氧化物矿物的热特性

氧化物受热发生结构转变，熔点低的氧化物熔化，含水氧化物脱水，具变价元素氧化物的价态变化。

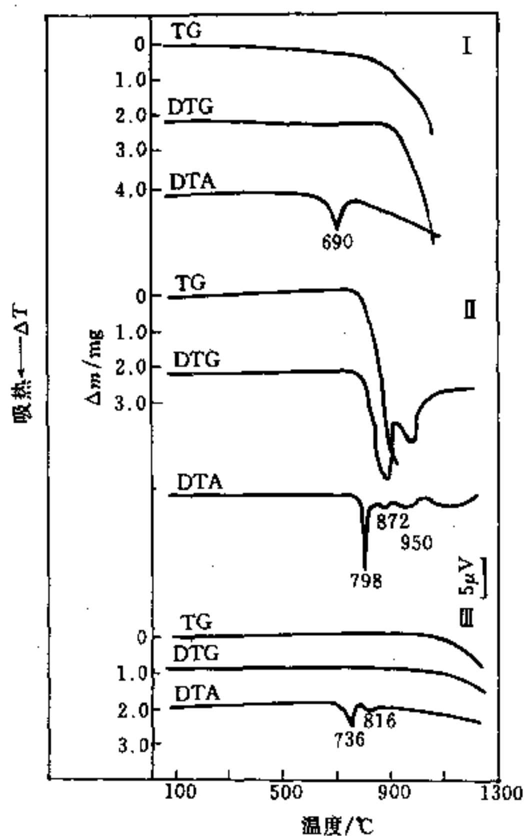


图 10-34　副黄锑矿、钼华和铋华的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称　Ⅰ．副黄锑矿；Paratellurite TeO_2，（Te 79.94%，O 20.06%）；Ⅱ．钼华，Molybdite，MoO_3，（Mo 66.66%，O 33.34%）；Ⅲ．铋华，Bismite Bi_2O_3，（Bi 89.68%，O 10.32%）

测试结果：

· 副黄锑矿　690℃吸热效应，副黄锑矿熔化；850℃以后蒸发。

· 钼华　798℃吸热效应，钼华熔化，随后蒸发。

· 铋华　736℃吸热效应，铋华发生多晶型转变；816℃吸热效应，铋华熔化；1050℃以后蒸发。

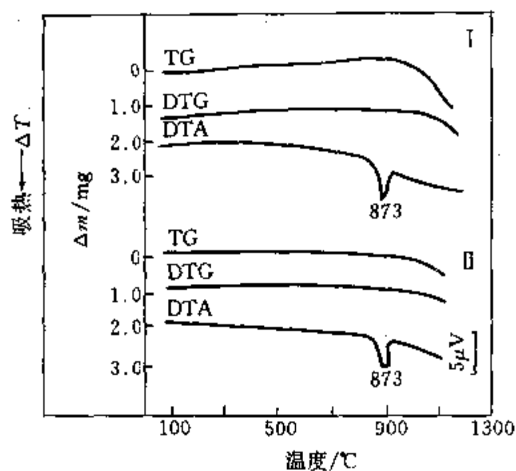


图 10-35　密陀僧和铅黄的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称　Ⅰ．密陀僧，Litharge，α-PbO，（Pb 92.83%，O 7.17%）；Ⅱ．铅黄，Massicot，β-PbO，（Pb 92.83%，O 7.17%）

测试结果：

· 300℃以后密陀僧变成铅黄；873℃吸热效应，铅黄熔化；950℃以后铅黄蒸发。

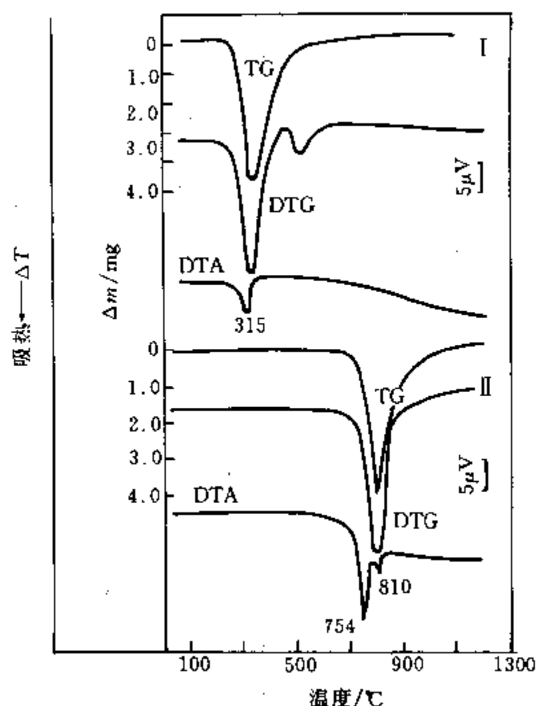


图 10-36 砷华和褐铊矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 砷华, Arsenolite, As_2O_3, (As 75.74%, O 24.26%); Ⅱ. 褐铊矿, Avicennite Tl_2O_3, (Tl 89.49%, O 10.51%)

测试结果:

· 砷华 315℃吸热效应，砷华升华。

· 褐铊矿 754℃吸热效应，褐铊矿升华。

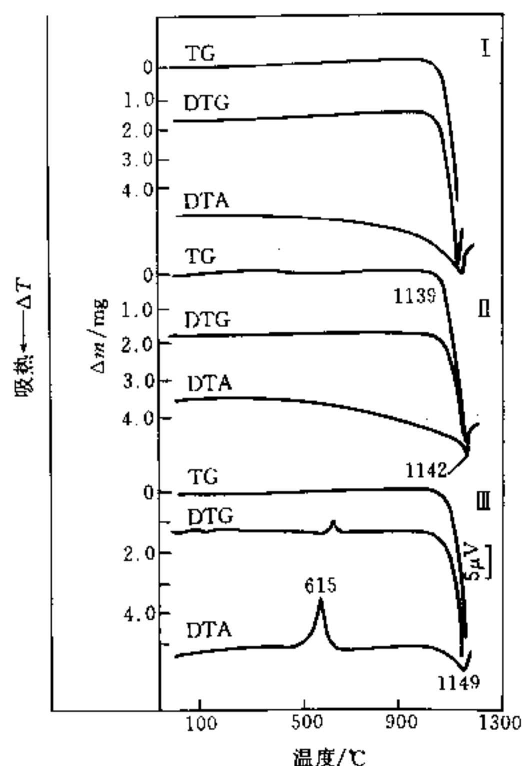


图 10-37 黄锑矿、黄锑华和锑华的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 黄锑矿, Cervantite, $Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$, (Sb 79.19%, O 20.81%); Ⅱ. 黄锑华, Stibiconite, $Sb^{3+}Sb_2^{5+}O_6$ (OH); Ⅲ. 锑华, Valentinite, Sb_2O_3, (Sb 83.54%, O 16.46%)

测试结果:

Ⅰ. 黄锑矿 1139℃吸热效应，黄锑矿升华;

Ⅱ. 黄锑华 1142℃吸热效应，黄锑华升华;

Ⅲ. 锑华 615℃放热效应，锑华氧化生成 $Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$; 1149℃吸热效应，$Sb^{3+}Sb^{5+}O_4$ 升华。

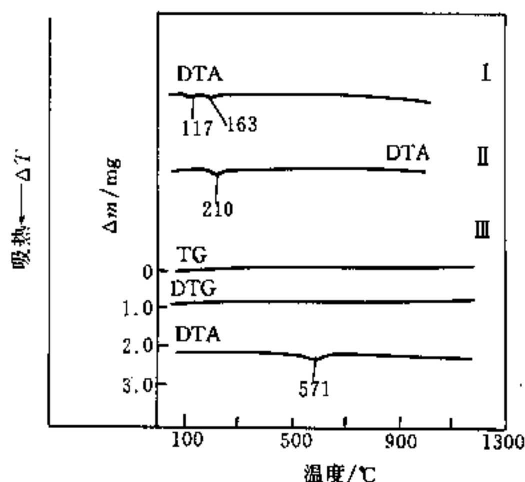


图 10-38 鳞石英，方英石和柯石英[7]的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ. 鳞石英，Tridymite，SiO_2；Ⅱ. 方石英，Cristobalite，SiO_2；Ⅲ. 柯石英，Coesite，SiO_2

测试结果：

·鳞石英 117℃吸热效应，鳞石英发生多晶型转变；163℃吸热效应，鳞石英发生多晶型转变。

·方石英 200℃～270℃吸热效应，α-方石英转变成β-方石英。

·柯石英 571℃吸热效应，柯石英发生结构转变。

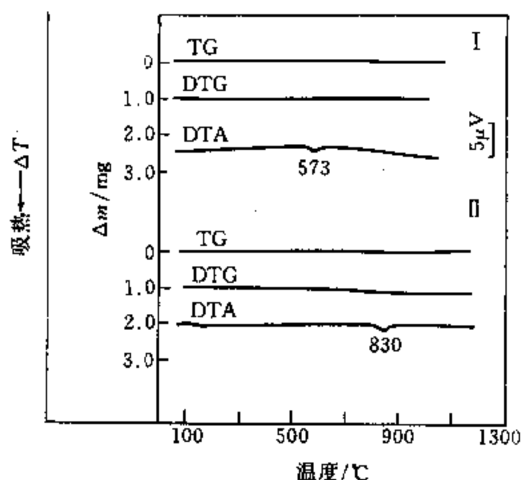


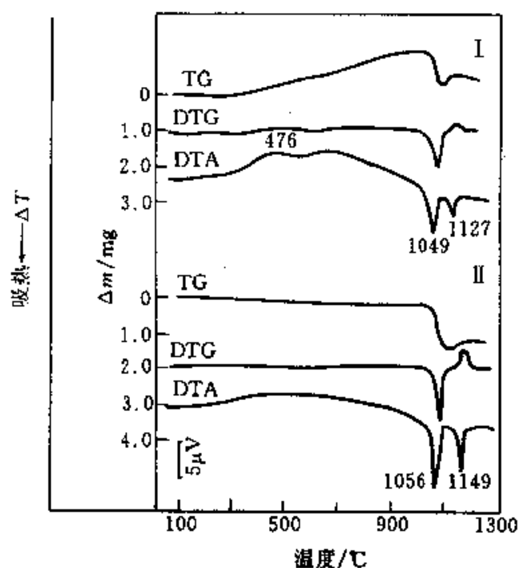
图 10-39 石英和赤铁矿的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ. 石英，Quartz，SiO_2；Ⅱ. 赤铁矿，Hematite，Fe_2O_3，(Fe 69.94%，O 30.06%)

测试结果：

·石英 573℃吸热效应，石英从 α-SiO_2 转变成 β-SiO_2。

·赤铁矿 830℃吸热效应，赤铁矿从 α-Fe_2O_3 转变成 γ-Fe_2O_3。

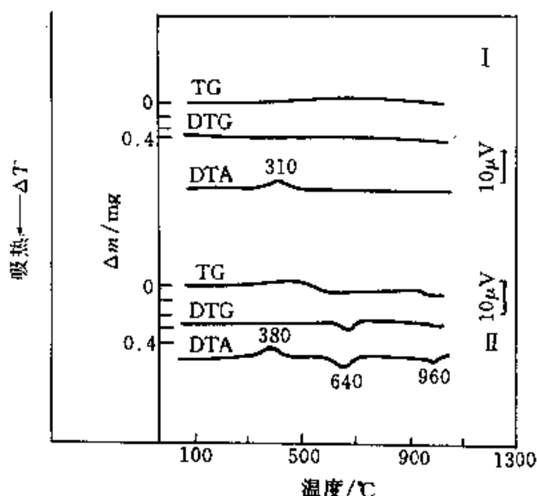


试样名称 Ⅰ. 赤铜矿，Cuprite，Cu_2O，(Cu 88.8%，O 11.2%)；Ⅱ. 黑铜矿，Tenorite，CuO，(Cu 79.89%，O 20.11%)

测试结果：

·476℃放热效应，赤铜矿氧化成黑铜矿；1049℃和1056℃吸热效应，黑铜矿还原成 Cu_2O，伴随失重；1127℃和1149℃吸热效应，部分 Cu_2O 氧化成 CuO，伴随增重，形成 $2Cu_2O \cdot Cu_2O$。

图 10-40 赤铜矿和黑铜矿的 DTA-TG-DTG 曲线



试样名称 Ⅰ. 方铁矿, Wuestite, FeO, (Fe 77.73%, O 22.27%); Ⅱ. 方锰矿, Manganosite, MnO, (Mn 77.44%, O 22.56%)

测试结果:

· 方铁矿 310℃放热效应，方铁矿氧化成赤铁矿。

· 方锰矿 380℃放热效应，方锰矿氧化成 MnO_2，伴随增重；640℃吸热效应，MnO_2 生成 β-Mn_2O_3，伴随失重；960℃放热效应，β-Mn_2O_3 变成 Mn_3O_4，伴随失重。

图 10-41 方铁矿和方锰矿的 DTA-TG-DTG 曲线[7]

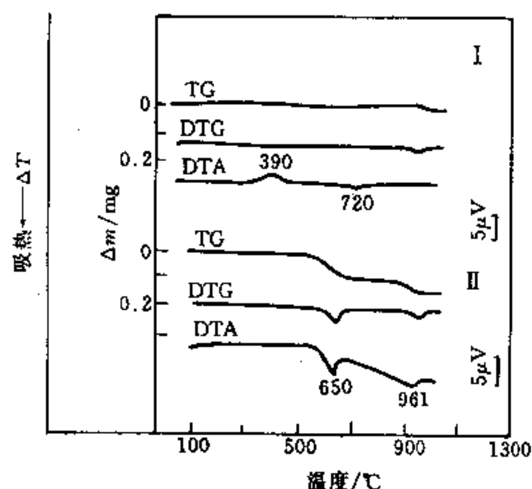


图 10-42 磁铁矿[7]和软锰矿的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ. 磁铁矿, Magntite, $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$, (Fe 73.32%, O 27.68%) (FeO 31.06%、Fe_2O_3 68.96%); Ⅱ. 软锰矿, Pyrolusite, MnO_2, (Mn 63.19%, O 36.81%)

测试结果:

· 磁铁矿 390℃放热效应，磁铁矿氧化成赤铁矿，伴随增重；720℃吸热效应，赤铁矿变成 γ-Fe_2O_3。

· 软锰矿 650℃吸热效应，软锰矿变成 Mn_2O_3，伴随失重；961℃放热效应，Mn_2O_3 变成 Mn_3O_4，伴随失重。

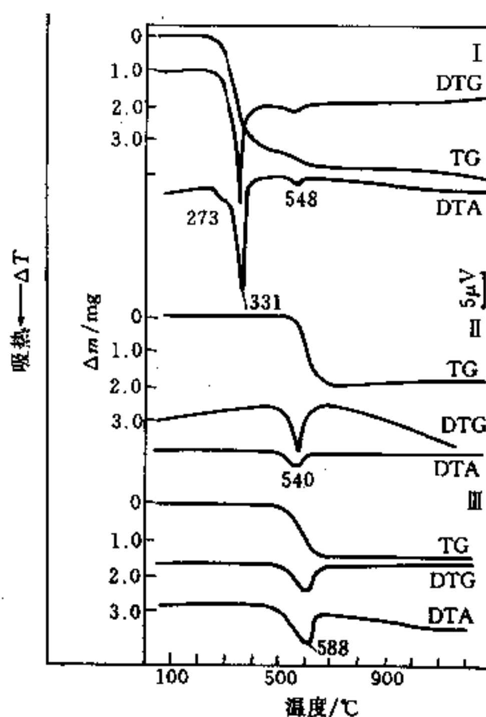


图 10-43 三水铝石[2]、勃姆石和硬水铝石[2]的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ. 三水铝石, Cibbsite, $Al(OH)_3$, (Al_2O_3 65.4%, H_2O 34.6%); Ⅱ. 勃姆石, Boehmite, AlO(OH), (Al_2O_3 84.98%, H_2O 15.02%); Ⅲ. 硬水铝石, Diaspore, AlOOH, (Al_2O_3 84.98%, H_2O 15.02%)

测试结果:

· 三水铝石 273℃、331℃吸热效应，三水铝石脱水生成勃姆石。

· 勃姆石 540℃~548℃吸热效应，勃姆石脱水生成 Al_2O_3。

· 硬水铝石 588℃吸热效应，硬水铝石脱水生成 Al_2O_3。

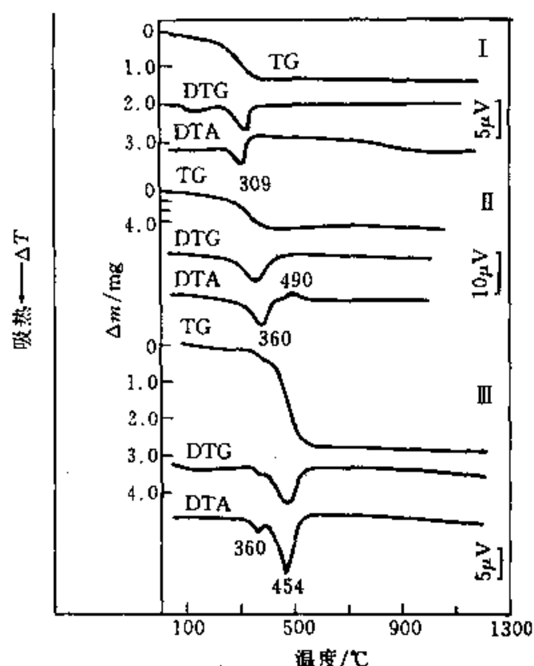


图 10-44 针铁矿[2]、纤针矿[7]和水镁石的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ. 针铁矿, Goethite, α-FeO (HO), (Fe 62.9%, O 27%, H_2O 10.1%); Ⅱ. 纤针矿, Lepidocrocite, γ-FeO (OH), (Fe_2O_3 89.9%, H_2O 10.1%); Ⅲ. 水镁石, Brucite, Mg $(OH)_2$, (MgO 69.12%; H_2O 30.88%)

测试结果:

· 针铁矿 309℃吸热效应, 针铁矿脱水生成 α-Fe_2O_3 (赤铁矿)。

· 纤针矿 360℃吸热效应, 纤针矿脱水生成 γ-Fe_2O_3; 490℃放热效应, γ-Fe_2O_3 变成 α-Fe_2O_3。

· 水镁石 360℃吸热效应, 水镁石脱水生成 $Mg_8O_5(OH)_6$; 454℃吸热效应, $Mg_8O_5(OH)_6$ 脱水生成 MgO。

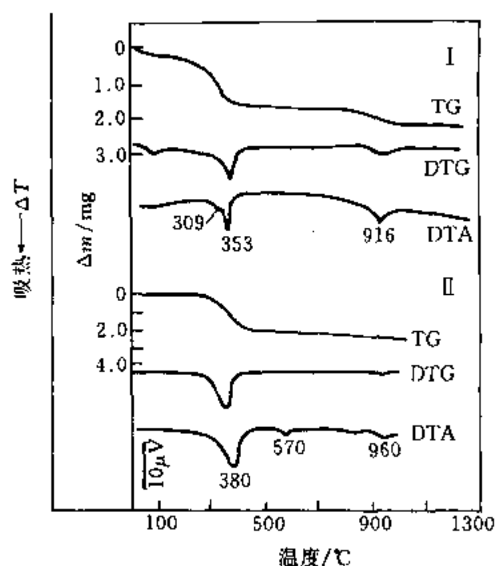


图 10-45 水钴矿[2]和水锰矿[7]的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ. 水钴矿, Heterogenite, CoO (OH), (Co_2O_3 90.20%, H_2O 9.80%); Ⅱ. 水锰矿, Manganite, Mn·$MnO_2(OH)_2$, (MnO 40.4%, MnO_2 49.4%, H_2O 10.2%)

测试结果:

· 水钴矿 309℃, 353℃吸热效应, 水钴矿脱水, 生成 Co_3O_4, 伴随失重; 916℃吸热效应, Co_3O_4 变成 CoO, 伴随失重。

· 水锰矿 380℃吸热效应, 水锰矿脱水, 生成 MnO·MnO_2, 伴随失重; 570℃吸热效应, Mn·MnO_2 变成 β-Mn_2O_3; 960℃吸热效应, β-Mn_2O_3 变成 Mn_3O_4, 伴随失重。

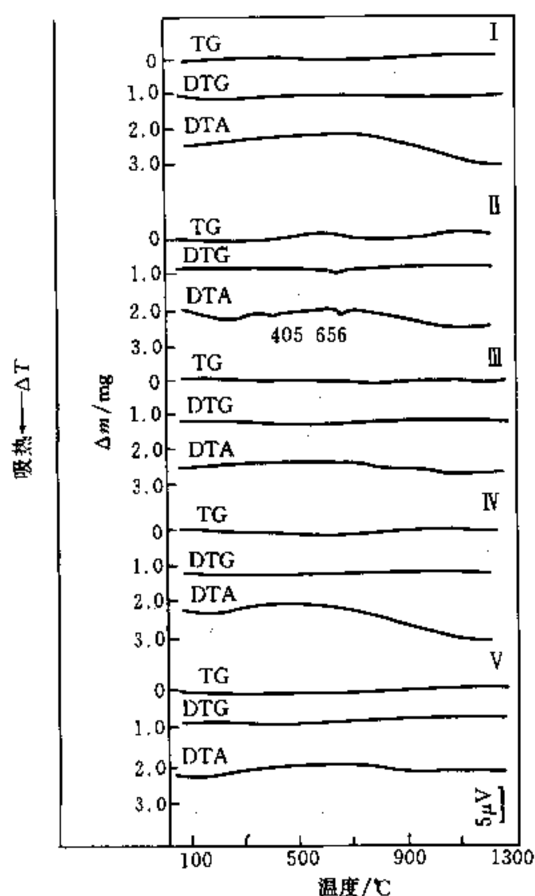


图 10-46 绿镍矿，方钙石，方镁石，红锌矿和铍石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ．绿镍矿，NiO，（Ni 78.58%，O 21.42%）；Ⅱ．方钙石，CaO，（Ca 71.44%，O 28.56%）；Ⅲ．方镁石，MgO，（Mg 60.32%，O 39.68%）；Ⅳ．红锌矿，ZnO，（Zn 80.34%，O 19.66%）；Ⅴ．铍石，BeO，（Be 36.05%，O 63.95%）

测试结果：

・从20℃到1200℃绿镍矿，方钙石，方镁石，红锌矿和铍石无任何热效应。方钙石的热效应是其中杂质的分解。

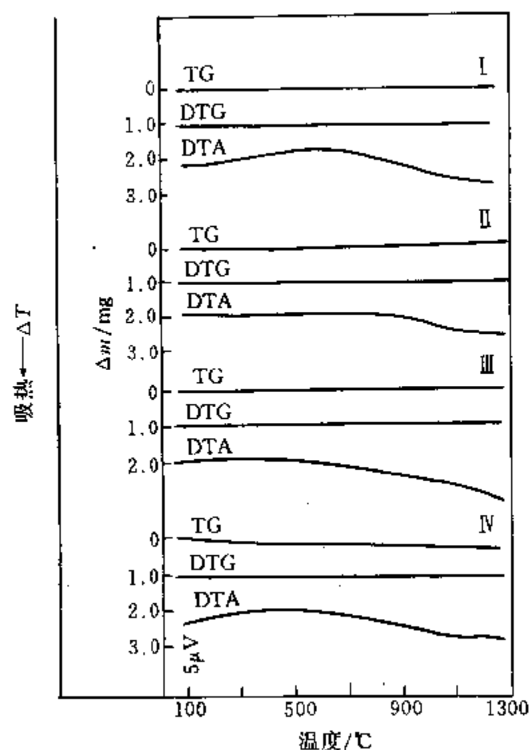


图 10-47 绿铬矿，方铈石，方钍石和斜锆石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ．绿铬矿，Cr_2O_3，（Cr 68.43% O 31.57%）；Ⅱ．方铈矿，CeO_2，（Ce 81.47%，O 18.53%）；Ⅲ．方钍矿，ThO_2，（Th 87.88%，O 12.12%）；Ⅳ．斜锆石，ZrO_2，（Zr 74.1%，O 25.9%）

测试结果：

・从20℃到1200℃，1300℃绿铬矿、方铈矿、方钍矿和斜锆石无任何热效应。

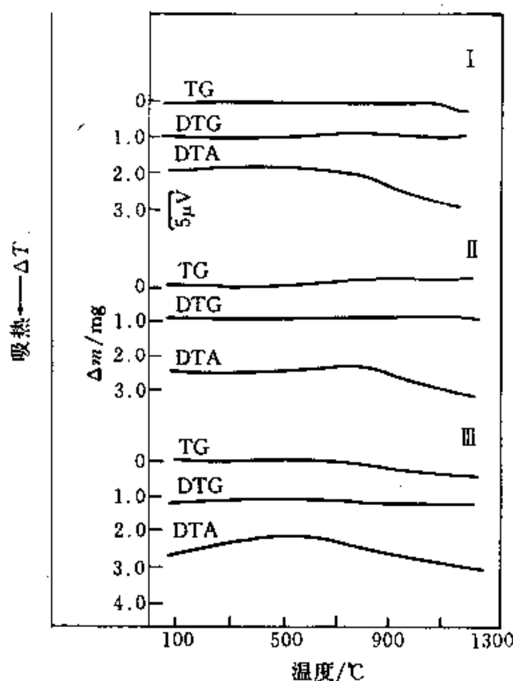


图 10-48 锐钛矿、金红石和锡石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 锐钛矿, TiO_2, (Ti 60%, O 40%); Ⅱ. 金红石, TiO_2, (Ti 60%, O 40%); Ⅲ. 锡石, SnO_2, (Sn 78.8%, O 21.2%)

测试结果:

· 锐钛矿的热效应是混入物分解引起的; 1200℃时锐钛矿变成金红石。从 20℃到 1200℃金红石和锡石无任何热效应。

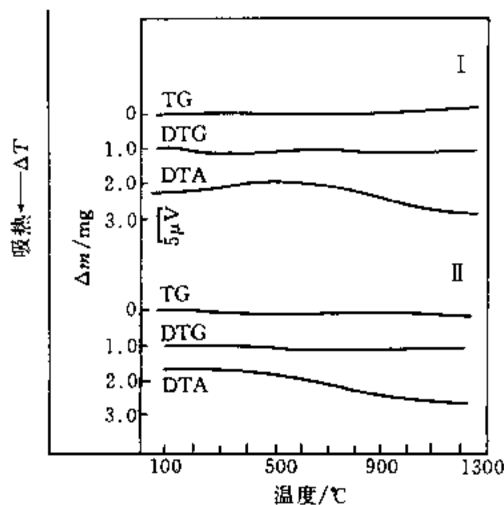
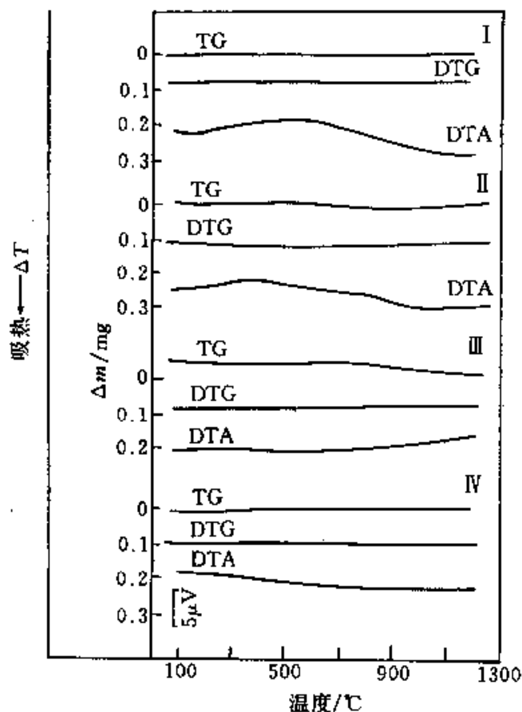


图 10-49 钽锰矿和钽铋矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 钽锰矿, Manganotantalite, $MnTa_2O_6$; Ⅱ. 钽铋矿, Bismutotantalite, $BiTaO_4$, (Bi_2O_3 51.33%, Ta_2O_5 48.67%)

测试结果:

· 从20℃到 1300℃钽锰矿和钽铋矿无任何热效应。

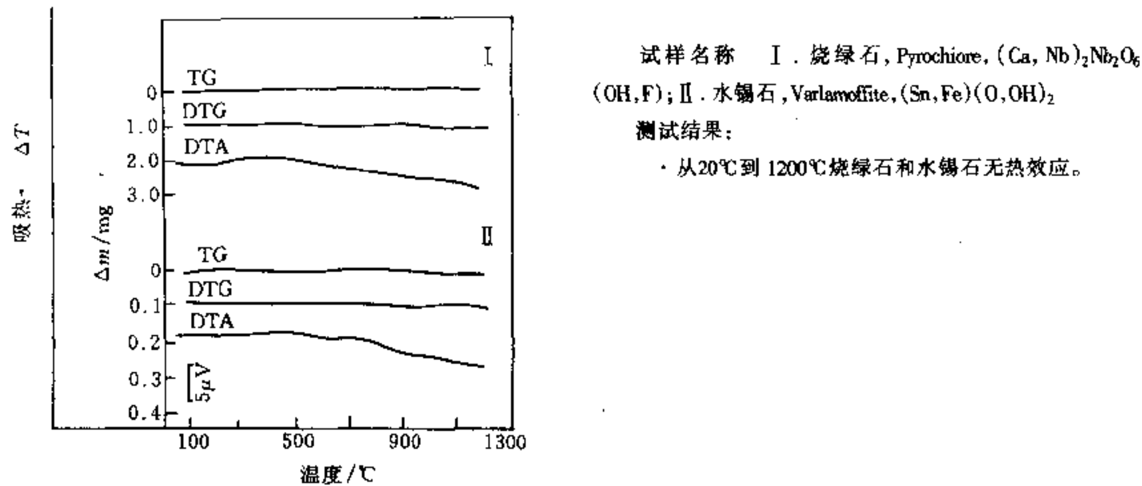


试样名称 Ⅰ. 锌铁尖晶石, Franklinite, $ZnFe_2O_4$, (ZnO 33.76%, Fe_2O_3 66.24%); Ⅱ. 锌尖晶石, Gahnite, $ZnAl_2O_4$, (ZnO 44.3%, Al_2O_3 55.7%); Ⅲ. 镁尖晶石, Spinel, $MgAl_2O_4$ (MgO 28.2%, Al_2O_3 71.8%); Ⅳ. 金绿宝石, Chrysoberyl, $BeAl_2O_4$, (BeO 7.09%, Al_2O_3 92.91%)

测试结果:

· 从 20℃到 1200℃锌铁尖晶石、锌尖晶石、镁尖晶石和金绿宝石无任何热效应。

图 10-50 锌铁尖晶石、锌尖晶石、镁尖晶石和金绿宝石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]



试样名称 Ⅰ. 烧绿石, Pyrochiore, $(Ca, Nb)_2Nb_2O_6(OH,F)$; Ⅱ. 水锡石, Varlamoffite, $(Sn,Fe)(O,OH)_2$

测试结果:

· 从20℃到1200℃烧绿石和水锡石无热效应。

图 10-51 烧绿石和水锡石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

第三节 无机盐矿物的热特性

一、硫酸盐矿物的热特性

硫酸盐矿物有以下类型:无水硫酸盐、含结晶水的硫酸盐、含结构水的硫酸盐和含结晶水与结构水的硫酸盐。无水硫酸盐的热特性是结构转变与物体熔化,熔化物质有的分解放出 SO_3;含结晶水的硫酸盐在低温脱出结晶水,一般是分阶段脱水,脱水物质发生结构转变、物质熔化及分解放出 SO_3;含结构水的硫酸盐一般在400℃以上一次脱出结构水,但也有的分两步脱水,脱水物质又可分解;含结晶水和结构水的硫酸盐低温脱出结晶水,300℃以上脱出结构水,脱水物质一次或两次分解放出 SO_3。

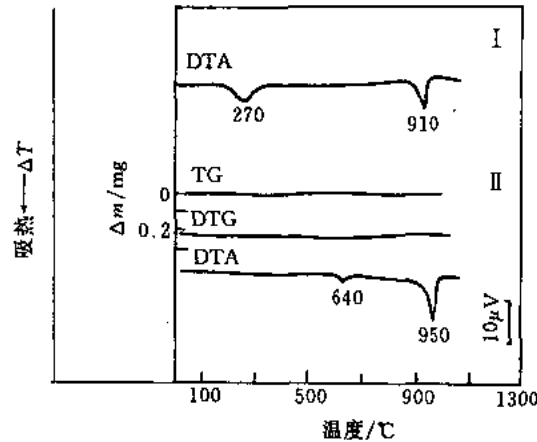


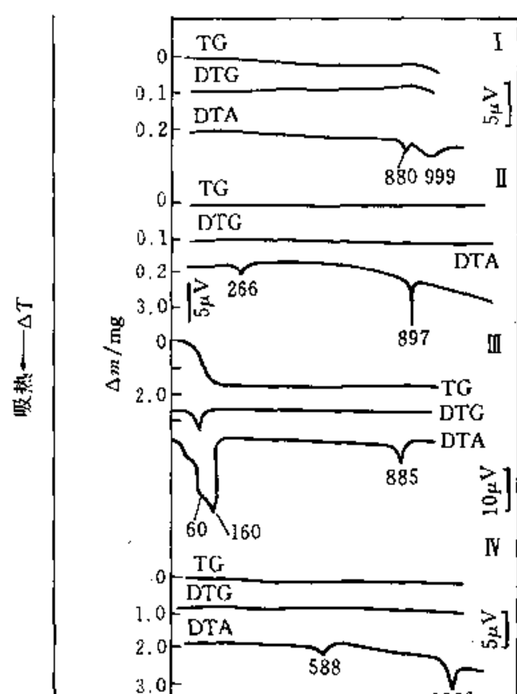
图 10-52 钙芒硝和水钾镁矾的 DTA-TG-DTG 曲线[7]

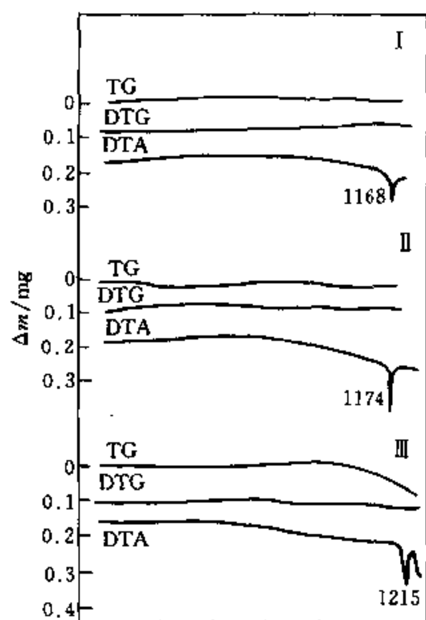
试样名称 Ⅰ. 钙芒硝, Glauberite, $Na_2Ca(SO_4)_2$, (Na_2O 22.28%, CaO 20.16%, SO_3 57.56%); Ⅱ. 水钾镁矾, Langbeinite, $K_2Mg_2(SO_4)_3$, (K_2O 22.70%, MgO 19.43%, SO_3 57.87%)

测试结果:

· 钙芒硝: 270℃吸热效应, 混入钙芒硝的无水芒硝发生多晶型转变; 910℃吸热效应, 钙芒硝熔化。

· 水钾镁矾: 640℃吸热效应, 水钾镁矾发生多晶型转变; 950℃吸热效应, 水钾镁矾熔化。


吸热←ΔT
Δm/mg
TG
DTG
DTA
I
5μV
880 999
II
266
897
III
60
160
885
10μV
IV
588


吸热←ΔT
Δm/mg
TG
DTG
DTA
I
1168
II
1174
III
1215

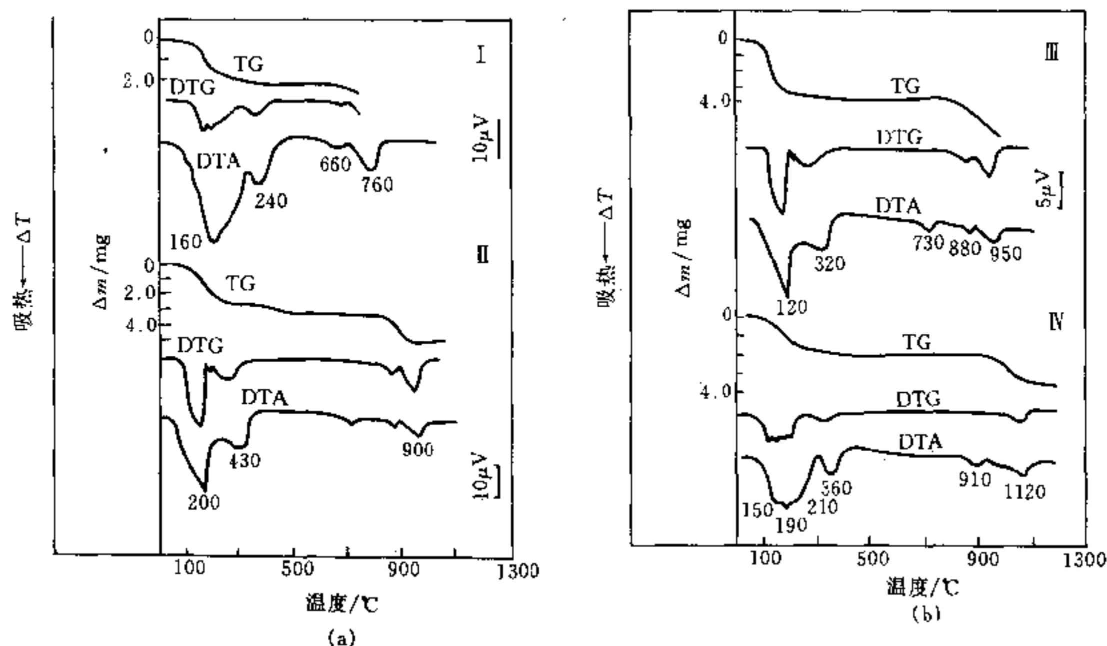


图 10-55 水绿矾和碧矾（a）、皓矾和泻利盐（b）的 DTA-TG-DTG 曲线[7]

试样名称 Ⅰ. 水绿矾，Melantherite，$FeSO_4 \cdot 7H_2O$，（FeO 25.84%，SO_3 28.80%，H_2O 45.36%）；Ⅱ. 碧矾，Morenosite，$NiSO_4 \cdot 7H_2O$，（NiO 26.59%，SO_3 28.51%，H_2O 44.90%）；Ⅲ. 皓矾，Goslarite，$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$，（ZnO 28.29%，SO_3 27.83%，H_2O 43.84%）；Ⅳ. 泻利盐，Epsomite，$MgSO_4 \cdot 7H_2O$，（MgO 16.3%，SO_3 32.5%，H_2O 51.2%）

测试结果：

· 水绿矾 160℃吸热效应，1 mol H_2O 绿矾脱出 6 mol H_2O，伴随失重；240℃吸热效应，1 mol H_2O 绿矾脱出 1 mol H_2O，Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}，生成 $Fe_2O(SO_4)_2$，伴随失重；660℃吸热效应，$Fe_2O(SO_4)_2$ 分解，生成 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 Fe_2O_3，放出 SO_3，伴随失重；760℃吸热效应，$Fe_2(SO_4)_3$ 分解，生成 Fe_2O_3 放出 SO_3，伴随失重。

· 碧矾 200℃吸热效应，1 mol 碧矾脱出 6 mol H_2O，伴随失重，430℃吸热效应，1 mol 碧矾脱出 1 mol H_2O，伴随失重，生成 $NiSO_4$；900℃吸热效应，$NiSO_4$ 分解，生成 NiO 放出 SO_3，伴随失重。

· 皓矾 120℃吸热效应，1 mol 皓矾脱出 5 mol H_2O，伴随失重；320℃吸热效应，1 mol 皓矾脱出 2 mol H_2O，伴随失重；730℃吸热效应，$ZnSO_4$ 熔化；880℃吸热效应，部分 $ZnSO_4$ 分解，生成 ZnO，放出 SO_3，伴随失重；950℃吸热效应，剩余的 $ZnSO_4$ 分解，生成 ZnO，放出 SO_3，伴随失重。

· 泻利盐 150℃、190℃和 210℃吸热效应，1 mol 泻利盐脱出 6 mol H_2O，伴随失重；360℃吸热效应，1 mol 泻利盐脱出 1 mol H_2O 生成 $MgSO_4$；910℃吸热效应，$MgSO_4$ 熔化；1120℃吸热效应，$MgSO_4$ 分解，生成 MgO 放出 SO_3，伴随失重。

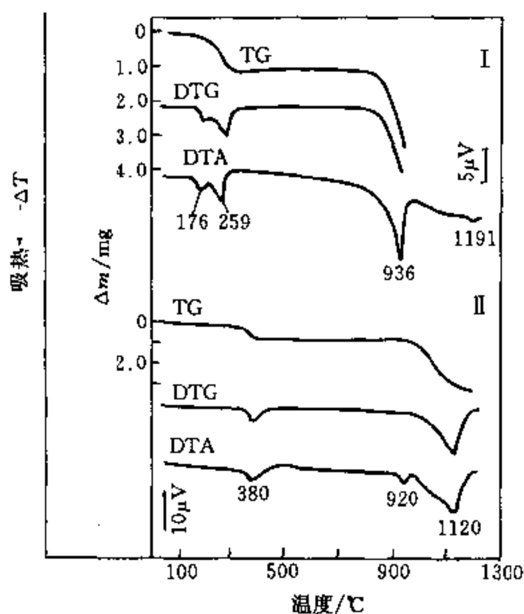


图 10-56 锰矾[2]和水镁矾[7]的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ. 锰矾，Szmikite，$MnSO_4 \cdot H_2O$，（MnO 41.97%，SO_3 47.37%，H_2O 10.66%）；Ⅱ. 水镁矾，Kieserite，$MgSO_4 \cdot H_2O$，（MgO 29.13%，SO_3 57.85%，H_2O 13.02%）

测试结果：

· 锰矾 176℃吸热效应，1 mol 锰矾脱出 0.5mol H_2O，伴随失重；259℃吸热效应，1mol 锰矾脱出 0.5 mol H_2O，伴随失重，生成 $MnSO_4$；936℃吸热效应，$MnSO_4$ 分解，氧化生成 Mn_3O_4 放出 SO_3，伴随失重；1191℃吸热效应，β-Mn_3O_4 变成 γ-Mn_3O_4。

· 水镁矾 380℃吸热效应，水镁矾脱水；920℃吸热效应，$MgSO_4$ 熔化；1120℃吸热效应，熔融态 $MgSO_4$ 分解，生成 MgO 放出 SO_3，伴随失重。

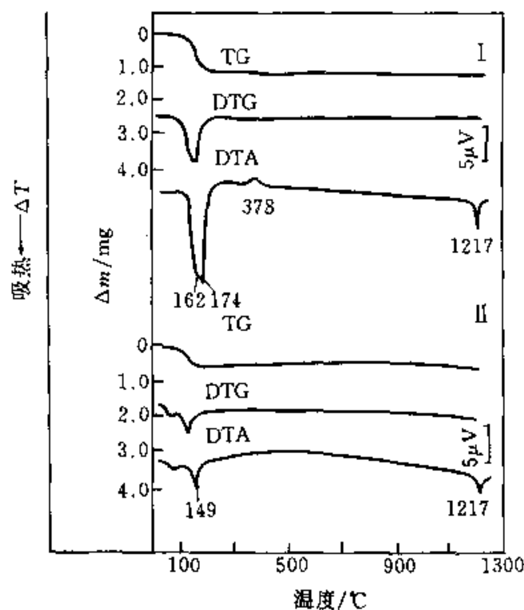


图 10-57 石膏和烧石膏的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 石膏，Cypsum，$CaSO_4 \cdot 2H_2O$，（CaO 32.5%，SO_3 46.6%，H_2O 20.9%）；Ⅱ. 烧石膏：Bassanite $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$（CaO 38.64%，SO_3 55.16%，H_2O 6.20%）

测试结果：

· 石膏 162℃和 174℃吸热效应，石膏分阶段脱水，伴随失重；378℃放热效应，$CaSO_4$ 转变成硬石膏；1217℃吸热效应，硬石膏发生多晶型转变。

· 烧石膏 149℃吸热效应，烧石膏脱水，伴随失重；1217℃吸热效应，$CaSO_4$ 发生多晶型转变。

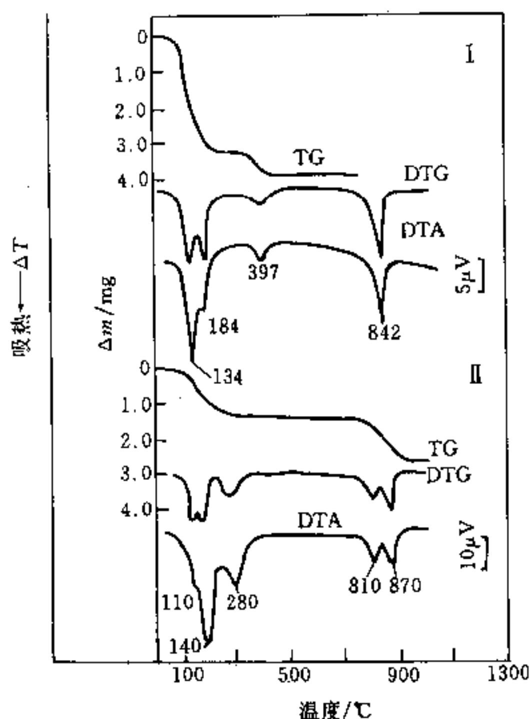


图 10-58 镍矾[2]和胆矾[7]的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ. 镍矾, Retgersite, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, (NiO 28.42%, SO_3 30.46%, H_2O 41.12%); Ⅱ. 胆矾, Chalcanthite, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, (CuO 31.8%, SO_3 32.1%, H_2O 36.1%)

测试结果:

· 镍矾 134℃吸热效应, 1 mol 镍矾脱出 4mol H_2O, 伴随失重; 184℃吸热效应, 1mol 镍矾脱出 1mol H_2O, 伴随失重; 397℃吸热效应, 1mol 镍矾脱出 1mol H_2O 生成 $NiSO_4$; 伴随失重; 842℃吸热效应, $NiSO_4$ 分解, 生成 NiO 放出 SO_3, 伴随失重。

· 胆矾 110℃吸热效应, 1 mol 胆矾脱出 2 mol H_2O, 伴随失重; 140℃吸热效应, 1 mol 胆矾脱出 2 mol H_2O, 伴随失重; 280℃吸热效应, 1 mol 胆矾脱出 1 mol H_2O, 生成 $CuSO_4$, 伴随失重; 810℃吸热效应, $CuSO_4$ 分解, 生成 $Cu_2O(SO_4)$ 放出 SO_3, 伴随失重; 870℃吸热效应, $Cu_2O(SO_4)$ 分解, 生成 CuO 放出 SO_3, 伴随失重。

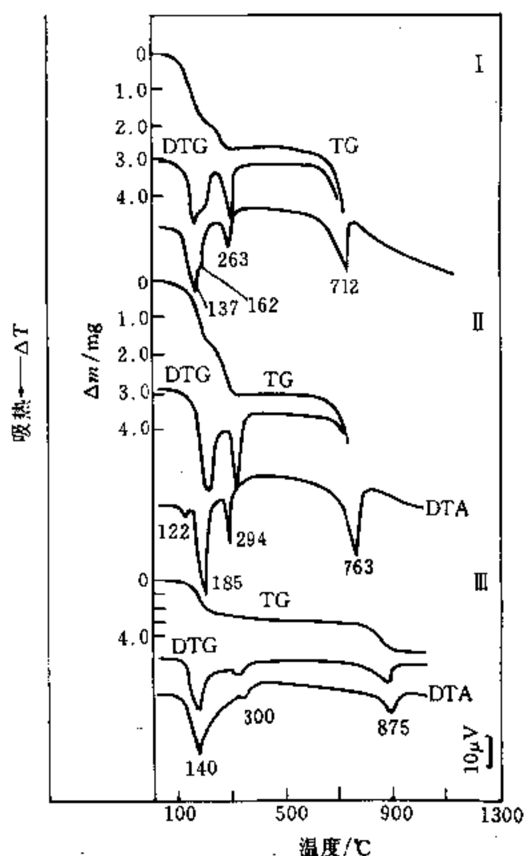


图 10-59 紫铁矾[2], 针绿矾[2]和毛矾石[7]的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ. 紫铁矾, Quenstedtite, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$, ($Fe_2O_3$ 27.53%, SO_3 41.41%, H_2O 31.06%); Ⅱ. 针绿矾, Coquimbite, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, (Fe_2O_3 28.41%, SO_3 42.74%, H_2O 28.85%); Ⅲ. 毛矾石, Alunogen, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, ($Al_2O_3$ 15.30%, SO_3 36.04%, H_2O 48.66%)

测试结果:

· 紫铁矾 137℃吸热效应, 1 mol 紫铁矾脱出 6 mol H_2O, 伴随失重; 162℃吸热效应, 1 mol 紫铁矾脱出 2 mol H_2O, 伴随失重; 263℃吸热效应, 1 mol 紫铁矾脱出 2 mol H_2O, 生成 $Fe_2(SO_4)_3$, 伴随失重; 712℃吸热效应, $Fe_2(SO_4)_3$分解, 生成 Fe_2O_3 放出 SO_3, 伴随失重。

· 针绿矾 122℃吸热效应, 1 mol 针绿矾脱出 1 mol H_2O, 伴随失重; 185℃吸热效应, 1 mol 针绿矾脱出 6 mol H_2O, 伴随失重; 294℃吸热效应, 1 mol 针绿矾脱出 2 mol H_2O, 生成 $Fe_2(SO_4)_3$, 伴随失重; 763℃吸热效应, $Fe_2(SO_4)_3$分解, 生成 Fe_2O_3 放出 SO_3, 伴随失重。

·毛矾石 140℃吸热效应, 1 mol 毛矾石脱出 15 mol 水, 伴随失重, 300℃吸热效应, 1 mol 毛矾石脱出 3 mol H_2O, 生成 $Al_2(SO_4)_3$, 伴随失重; 875℃吸热效应, $Al_2(SO_4)_3$分解, 生成 Al_2O_3 放出 SO_3, 伴随失重。

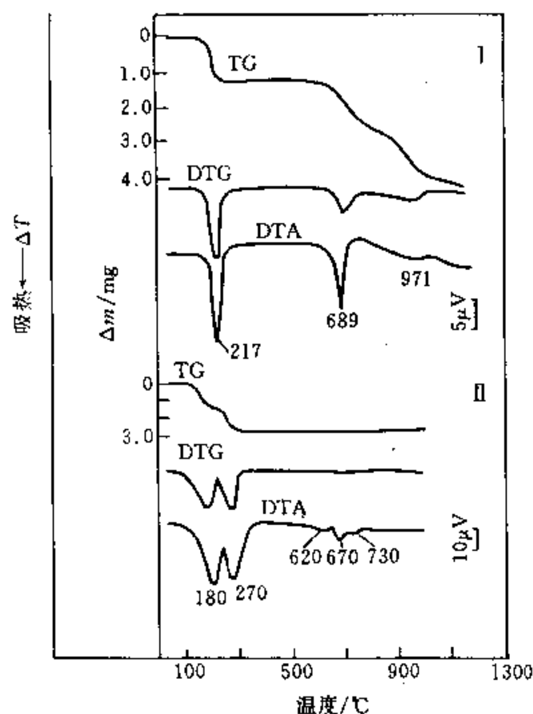


图 10-60 针钠铁矾[2]和白钠镁矾[7]的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ.针钠铁矾，Ferrinatrite，$Na_3Fe(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$，($Na_2O$ 19.91%，Fe_2O_3 17.10%，SO_3 51.42%，H_2O 11.57%)；Ⅱ.白钠镁矾，Astrakanite $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$，($Na_2O$ 18.53%；MgO 12.06%，SO_3 47.87%，H_2O 21.54%)

测试结果：

·针钠铁矾 217℃吸热效应，针钠铁矾脱水，伴随失重；689℃吸热效应，$Na_3Fe(SO_4)_3$ 分解，生成 Na_2SO_4 和 $NaFeO(SO_4)$ 放出 SO_3，伴随失重；971℃吸热效应，$NaFeO(SO_4)$ 分解生成 $Na_2O \cdot Fe_2O_3$，放出 SO_3，伴随失重。

·白钠镁矾：180℃吸热效应，1 mol 白钠镁矾脱出 2 mol H_2O，伴随失重；270℃吸热效应，1 mol 白钠镁矾脱出 2 mol H_2O，生成 $Na_2Mg(SO_4)_2$，伴随失重；620℃吸热效应，$Na_2Mg(SO_4)_2$ 发生多晶型转变；670℃吸热效应，$Na_2Mg(SO_4)_2$ 分解，生成 Na_2SO_4 和 $Na_2SO_4 \cdot 3MgSO_4$；730℃吸热效应，混合物熔化。

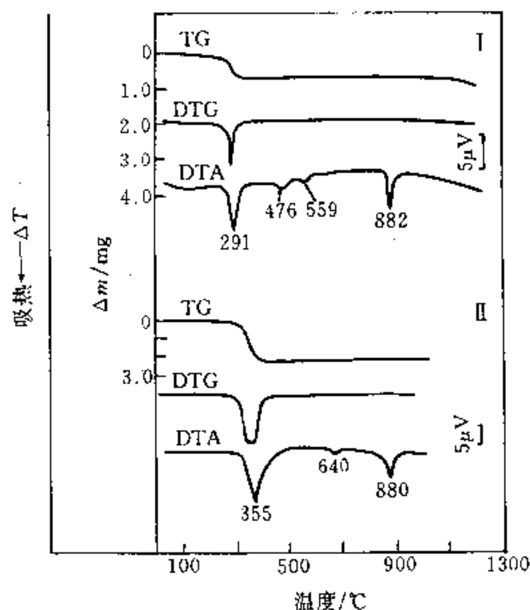


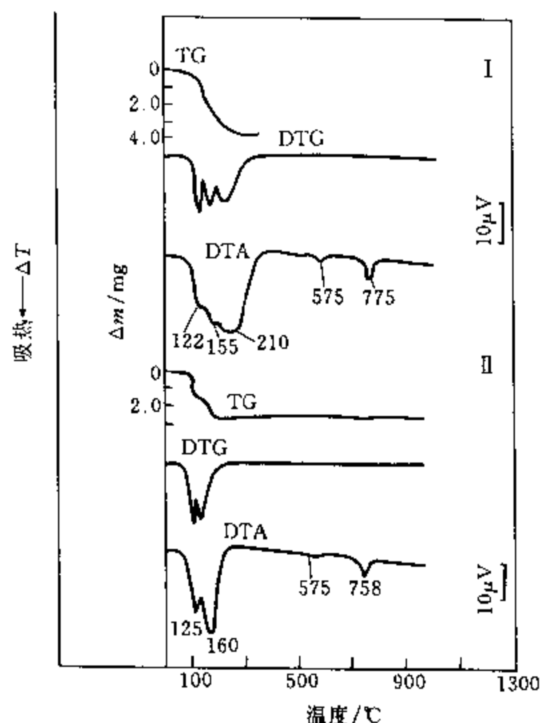
图 10-61 钾石膏[2]和杂卤石[7]的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ.钾石膏，Syngenite，$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ (K_2O 28.68%，CaO 17.08%；SO_3 48.75%，H_2O 5.49%)；Ⅱ.杂卤石，Polyhalite，$K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$，($K_2O$ 15.6%，CaO 18.6%，MgO 6.7%，SO_3 53.1%，H_2O 6.0%)

测试结果：

·钾石膏 291℃吸热效应，钾石膏脱出结晶水，伴随失重；476℃吸热效应，$K_2Ca_2(SO_4)_3$ 分解，生成 K_2SO_4 和 $K_2Ca(SO_4)$；559℃吸热效应，K_2SO_4 发生多晶型转变；882℃吸热效应，K_2SO_4 和 $K_2Ca_2(SO_4)_3$ 混合物熔化。

·杂卤石 355℃吸热效应，杂卤石脱出结晶水，伴随失重；640℃吸热效应，$K_2MgCa_2(SO_4)_4$ 发生多晶型转变；880℃吸热效应，$K_2MgCa_2(SO_4)_4$ 熔化。



试样名称　Ⅰ. 软钾镁矾，Schonite，$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$，（$K_2O$ 23.39%，Mg 10.01%，SO_3 39.76%，H_2O 26.84%）；Ⅱ. 钾镁矾，Leonite，$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$，（$K_2O$ 25.69%，Mg 10.99%，SO_3 43.67%，H_2O 19.65%）

测试结果：

· 122℃吸热效应，1 mol 软钾镁矾脱 2 mol 结晶水，伴随失重；155℃吸热效应，1mol 软钾镁矾脱 2 mol 结晶水，伴随失重；210℃吸热效应，1mol 软钾镁矾脱 2 mol 结晶水，伴随失重，生成 $K_2Mg(SO_4)_2$。

· 125℃吸热效应，1mol 钾镁矾脱 2mol 结晶水；160℃吸热效应，钾镁矾脱结晶水，伴随失重，生成 $K_2Mg(SO_4)_2$；575℃吸热效应，$K_2Mg(SO_4)_2$ 发生结构转变；755℃、758℃吸热效应，$K_2Mg(SO_4)_2$ 熔化。

图 10-62　软钾镁矾和钾镁矾的 DTA-TG-DTG 曲线[7]

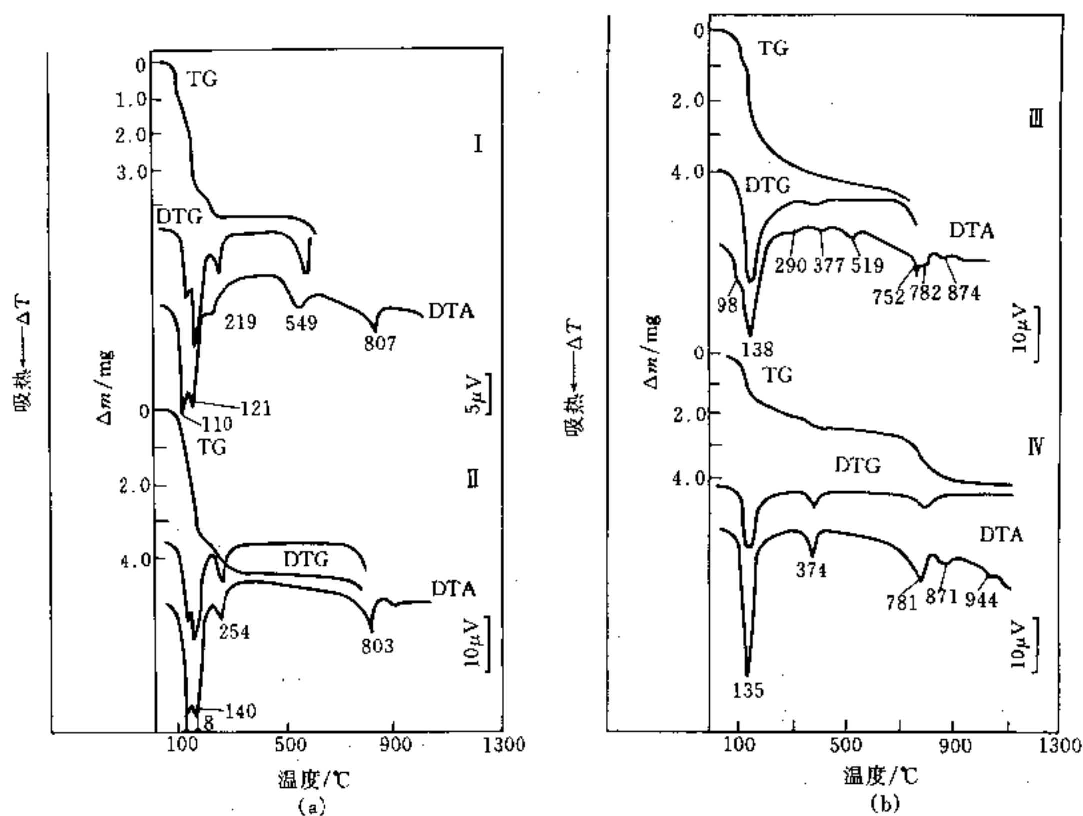


图 10-63　铵明矾和钾明矾（a）、镁明矾和铁明矾（b）的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称　Ⅰ. 铵明矾，Tschermigite，$(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$，（$NH_3$ 3.76% Al_2O_3 11.25%，SO_3 35.32%，H_2O

49.67%)；Ⅱ.钾明矾，Alum，$KAl(SO_4)_2\cdot12H_2O$，（K_2O 9.9%，Al_2O_3 10.8%，SO_3 33.8%，H_2O 45.5%)；Ⅲ.镁明矾，Pickeringite，$MgAl_2(SO_4)_4\cdot22H_2O$（MgO 4.69%，$Al_2O_3$ 11.87%，SO_3 37.29%，H_2O 46.15%)；Ⅳ.铁明矾，Halotrichite，$Fe^{2+}Al_2(SO_4)_4\cdot22H_2O$，（FeO 8.07%，$Al_2O_3$ 11.45%，SO_3 5.97%，H_2O 44.51%)

测试结果：

·铵明矾 110℃和121℃吸热效应，1mol铵明矾脱出10mol结晶水，伴随失重；219℃吸热效应，1mol铵明矾脱出2mol结晶水，生成$(NH_4)Al(SO_4)_2$；549℃吸热效应，$(NH_4)Al(SO_4)_2$分解，生成$Al_2(SO_4)_3$；放出SO_3，NH_3和H_2O，伴随失重；807℃吸热效应，$Al_2(SO_4)_2$分解，生成Al_2O_3，放出SO_3，伴随失重。

·钾明矾 118℃和140℃吸热效应，1mol钾明矾脱出10 mol结晶水，伴随失重；254℃吸热效应，1 mol钾明矾脱出2 mol结晶水，伴随失重，生成$KAl(SO_4)_2$；803℃吸热效应，$KAl(SO_4)_2$分解，生成Al_2O_3和K_2SO_4放出SO_3，伴随失重。

·镁明矾 98℃、138℃、290℃和377℃吸热效应，镁明矾分段脱出结晶水，伴随失重；519℃吸热效应，$MgAl_2(SO_4)_4$分解、生成$Al_2(SO_4)_3$和$MgSO_4$；752℃，782℃和874℃吸热效应，$MgSO_4$和$Al_2(SO_4)_3$反应生成$MgAl_2O_4$放出SO_3，伴随失重。

·铁明矾 135℃吸热效应，1mol铁明矾脱20 mol结晶水；374℃吸热效应，1 mol铁明矾脱出2 mol结晶水，伴随失重；781℃和871℃吸热效应，$Fe^{2+}Al_2(SO_4)_4$分阶段分解，生成$FeAl_2O_4$放出SO_3，伴随失重。

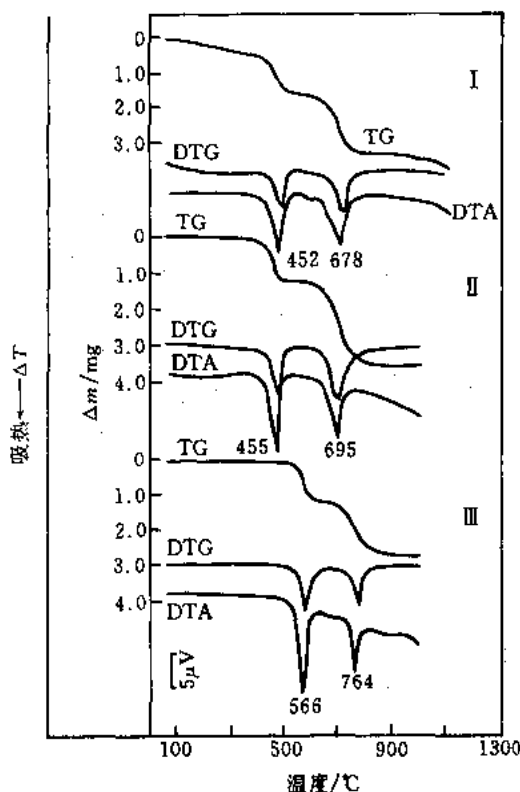


图10-64 钠铁矾、黄钾铁矾和明矾石的DTA-TG-DTG曲线[2]

试样名称 Ⅰ.钠铁矾，Natrojarosite，$NaFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$，（$Na_2O$ 6.40%，Fe_2O_3 49.42%，SO_3 33.04%，H_2O 11.14%)；Ⅱ.黄钾铁矾；Jarosite，$KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$，（K_2O 9.4%，Fe_2O_3 47.9%，SO_3 31.9%，H_2O 10.8%)；Ⅲ.明矾石，Alumite，$KAl(SO_4)_2(OH)_6$，（K_2O 11.4%，Al_2O_3 37.0%，SO_3 38.6%，H_2O 13.0%)

测试结果：

·钠铁矾 452℃吸热效应，钠铁矾脱出结构水生成$NaFe_3^{3+}O_3(SO_4)_2$，伴随失重，678℃吸热效应，$NaFe_3^{3+}O_3(SO_4)_2$分解，生成Fe_2O_3和$NaFeO(SO_4)$，放出SO_3，伴随失重。

·黄钾铁矾 455℃吸热效应，黄钾铁矾脱出结构水，伴随失重，分解生成$K_2SO_4\cdot Fe_2(SO_4)_3$和$Fe_2O_3$；695℃吸热效应，$K_2SO_4\cdot Fe_2(SO_4)_3$分解，生成$Fe_2O_3\cdot K_2SO_4$放出$SO_3$，伴随失重。

·明矾石 566℃吸热效应，明矾石脱出结构水，伴随失重，生成$KAl_3O_3(SO_4)_2$；764℃吸热效应，$KAl_3O_3(SO_4)_2$分解，生成$K_2O\cdot Al_2O_3$，放出SO_3，伴随失重。

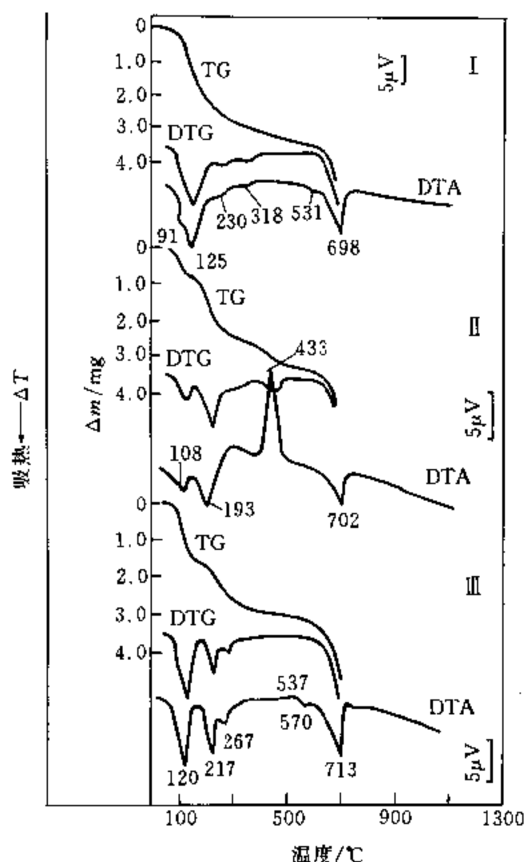


图 10-65 纤铁矾、基铁矾和褐铁矾的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 纤铁矾, Fibroferrite, $Fe^{3+}(SO_4)(OH)\cdot 5H_2O$, ($Fe_2O_3$ 30.83%, SO_3 30.91%, H_2O 38.26%); Ⅱ. 基铁矾, Butlerite, $Fe^{3+}(SO_4)(OH)\cdot 2H_2O$, ($Fe_2O_3$ 38.96%, SO_3 39.06%, H_2O 21.98%); Ⅲ. 褐铁矾, Hohmannite, $Fe_2^{3+}(SO_4)_2(OH)_2\cdot 7H_2O$, ($Fe_2O_3$ 34.42%, SO_3 34.51%, H_2O 31.07%)

测试结果:

· 纤铁矾 91℃, 125℃, 230℃和 318℃吸热效应, 纤铁矾分阶段脱出结晶水, 伴随失重; 531℃吸热效应, 纤铁矾脱出结构水, 伴随失重, 生成 $Fe_2^{3+}O(SO_4)_2$; 698℃吸热效应, $Fe_2^{3+}O(SO_4)_2$ 分解, 生成 Fe_2O_3, 放出 SO_3, 伴随失重。

· 基铁矾 108℃和 193℃吸热效应, 基铁矾分阶段脱出结晶水, 伴随失重; 433℃放热效应, 基铁矾脱出结构水, 生成 Fe_2O_3 和 $Fe_2(SO_4)_3$, 放出 SO_3, 伴随失重; 702℃吸热效应, $Fe_2(SO_4)_3$ 分解, 生成 Fe_2O_3 放出 SO_3, 伴随失重。

· 褐铁矾 120℃, 217℃和 267℃吸热效应, 褐铁矾分阶段脱出结晶水, 伴随失重; 537℃放热效应, 褐铁矾脱出结构水, 生成 Fe_2O_3 和 $Fe_2(SO_4)_3$, 放出 SO_3, 伴随失重; 713℃吸热效应, $Fe_2(SO_4)_3$ 分解, 生成 Fe_2O_3, 放出 SO_3, 伴随失重。

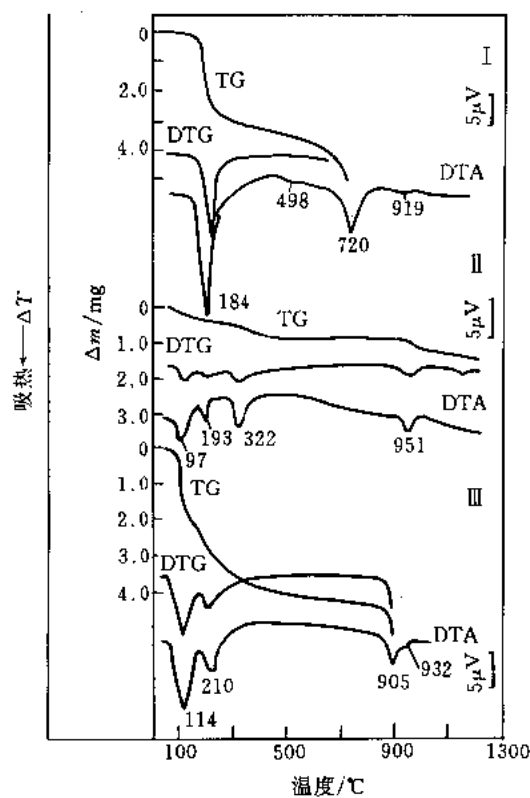


图 10-66 斜方铝矾、羟铝矾和矾石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 斜方铝矾, Rostite, $Al(SO_4)(OH)\cdot 5H_2O$, (Al_2O_3 22.15%, SO_3 34.79%、H_2O 43.06%); Ⅱ. 羟铝矾, Basaluminite, $Al_4(SO_4)(OH)_{10}\cdot 5H_2O$, ($Al_2O_3$ 43.94%, SO_3 17.25%, H_2O 38.81%); Ⅲ. 矾石, Aluminite, $Al_2(SO_4)(OH)_4\cdot 7H_2O$, ($Al_2O_3$ 29.63%, SO_3 23.26%, H_2O 47.11%)

测试结果:

· 斜方铝矾 184℃吸热效应, 斜方铝矾脱出结晶水, 伴随失重; 498℃吸热效应, 斜方铝矾脱出结构水, 伴随失重, 生成 $Al_2O(SO_4)_2$; 720℃吸热效应, $Al_2O(SO_4)_2$ 分解, 生成 Al_2O_3, 放出 SO_3, 伴随失重。

· 羟铝矾 97℃和 193℃吸热效应, 羟铝矾脱出结晶水, 伴随失重; 322℃吸热效应, 羟铝矾脱出结构水, 伴随失重, 生成 $Al_4O_5(SO_4)$; 951℃吸热效应, $Al_4O_5(SO_4)$分解, 生成 Al_2O_3, 放出 SO_3, 伴随失重。

· 矾石 114℃和 210℃吸热效应, 矾石脱出结晶水和结构水, 伴随失重, 生成 $Al_2O_2(SO_4)$; 905℃吸热效应, $Al_2O_2(SO_4)$分解, 生成 Al_2O_3, 放出 SO_3, 伴随失重。

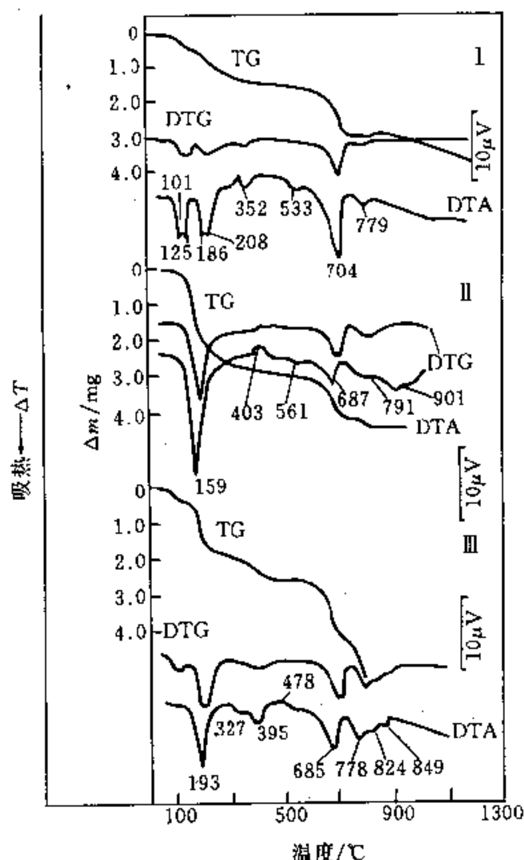


图 10-67 锌叶绿矾、锌赤铁矾和柴达木石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 锌叶绿矾, Zincocopiapite, $ZnFe_4^{3+}(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 18H_2O$, ($ZnO$ 6.65%, Fe_2O_3 26.11%, SO_3 39.26%, H_2O 27.89%); Ⅱ. 锌赤铁矾, Zincobotryogen, $ZnFe^{3+}(SO_4)_2(OH) \cdot 7H_2O$, ($ZnO$ 17.82%, Fe_2O_3 17.49%, SO_3 35.08%, H_2O 29.61%); Ⅲ. 柴达木石, Chadamuite, $ZnFe^{3+}(SO_4)_2(OH) \cdot 4H_2O$, ($ZnO$ 20.22%, Fe_2O_3 19.84%, SO_3 39.78%, H_2O 20.15%)

测试结果:

· 锌叶绿矾 101℃、125℃、186℃和 208℃吸热效应, 锌叶绿矾分阶段脱出结晶水, 伴随失重; 352℃和 533℃吸热效应, 锌叶绿矾脱出结构水, 伴随失重, 生成 $ZnSO_4$ 和 $Fe_4^{3+}O(SO_4)_5$; 704℃吸热效应, $Fe_4^{3+}O(SO_4)_5$ 分解, 生成 Fe_2O_3, 放出 SO_3, 伴随失重; 779℃吸热效应, $ZnSO_4$ 分解, 生成 ZnO 放出 SO_3, 伴随失重。

· 锌赤铁矾 159℃吸热效应, 锌赤铁矾脱出结晶水, 伴随失重; 403℃放热效应, 混入物的氧化, 伴随增重; 561℃吸热效应, 锌赤铁矾脱出结构水, 分解, 生成 $ZnSO_4$ 和 $Fe_2^{3+}O(SO_4)_2$; 687℃吸热效应, $Fe_2O(SO_4)$, 分解, 生成 Fe_2O_3, 放出 SO_3, 伴随失重; 791℃吸热效应, $ZnSO_4$ 分解, 生成 ZnO, 放出 SO_3, 伴随失重。

· 柴达木石 193℃吸热效应, 柴达木石脱出结晶水, 伴随失重; 327℃和 395℃吸热效应, 柴达木石脱出结构水, 生成 $ZnSO_4$ 和 $Fe_2O(SO_4)_2$; 478℃放热效应, 脱水物质重结晶; 685℃吸热效应, $Fe_2O(SO_4)$分解, 生成 Fe_2O_3, 放出 SO_3, 伴随失重; 778℃吸热效应, $ZnSO_4$ 分解, 生成 ZnO, 放出 SO_3, 伴随失重。

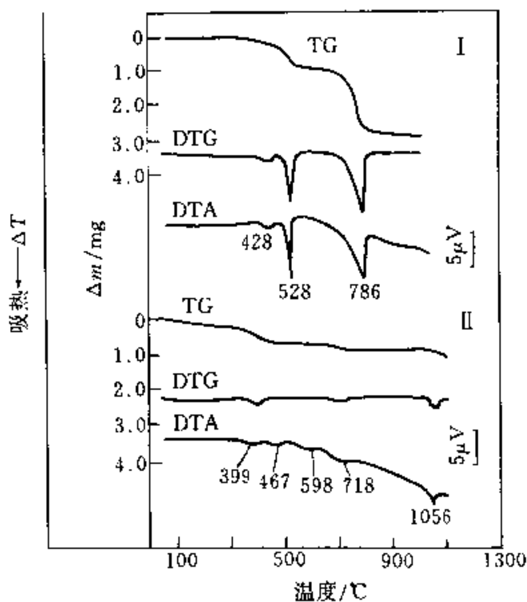


图 10-68 块铜矾和一水蓝铜矾的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 块铜矾, Antlerite, $Cu_3(SO_4)(OH)_4$, (CuO 67.27%, SO_3 22.57%, H_2O 10.16%); Ⅱ. 一水蓝铜矾, Poznyakite, $Cu_4(SO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$, ($CuO$ 67.65%, SO_3 17.02%, H_2O 15.32%)

测试结果:

· 块铜矾 428℃和 528℃吸热效应, 块铜矾脱出结构水, 伴随失重, 生成 $2CuO \cdot CuSO_4$; 786℃吸热效应, $2CuO \cdot CuSO_4$ 分解, 生成 CuO 放出 SO_3, 伴随失重。

· 一水蓝铜矾 结晶水在 300℃以前脱出; 399℃和 467℃吸热效应, 一水蓝铜矾脱出结构水, 伴随失重, 生成 $Cu_4O_3(SO_4)$; 598℃吸热效应, $Cu_4O_3(SO_4)$分解, 生成$CuSO_4$和 CuO; 718℃吸热效应, $CuSO_4$ 分解, 生成 CuO, 放出 SO_3, 伴随失重; 1056℃吸热效应, CuO 变成 Cu_2O, 伴随失重。

二、碳酸盐矿物的热特性

碳酸盐矿物受热分解，放出 CO_2。含水碳酸盐结晶水在低温脱出，结构水在较高温度下脱出。具有变价元素的矿物，由低价向高价转变呈放热效应，含碱金属的碳酸盐矿物受热后不分解而熔化。

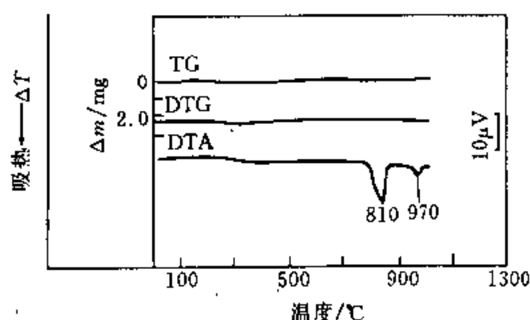
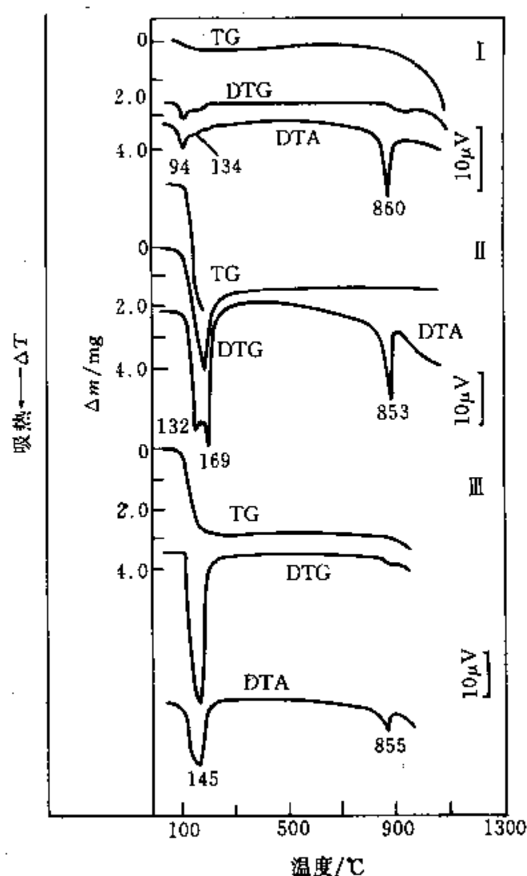


图 10-69　毒重石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称　毒重石，Witherite，$BaCO_3$，(BaO 77.70%，CO_2 22.30%)

测试结果：

· 810℃和 970℃吸热效应，毒重石发生多晶型转变。



试样名称　Ⅰ. 水碱，Thermonatrite，$Na_2CO_3 \cdot H_2O$，(Na_2O 50.03%，CO_2 35.45%，H_2O 14.52%)；Ⅱ. 苏打石，Nahcolite $NaHCO_3$，　(Na_2O 36.90%，CO_2 52.38%，H_2O 10.72%)；Ⅲ. 天然碱，Trona，$Na_3H(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$，($Na_2O$ 41.14%，CO_2 38.94%，H_2O 19.92%)

测试结果：

· 94℃和 134℃吸热效应，水碱脱出结晶水形成 Na_2CO_3，伴随失重；132℃和 169℃吸热效应，苏打石分解，生成 Na_2CO_3，放出 CO_2 和 H_2O，伴随失重；145℃吸热效应，天然碱分解，生成 Na_2CO_3，放出 CO_2 和 H_2O，伴随失重；860℃～853℃吸热效应，Na_2CO_3 熔化。

图 10-70　碱、苏打石和天然碱的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

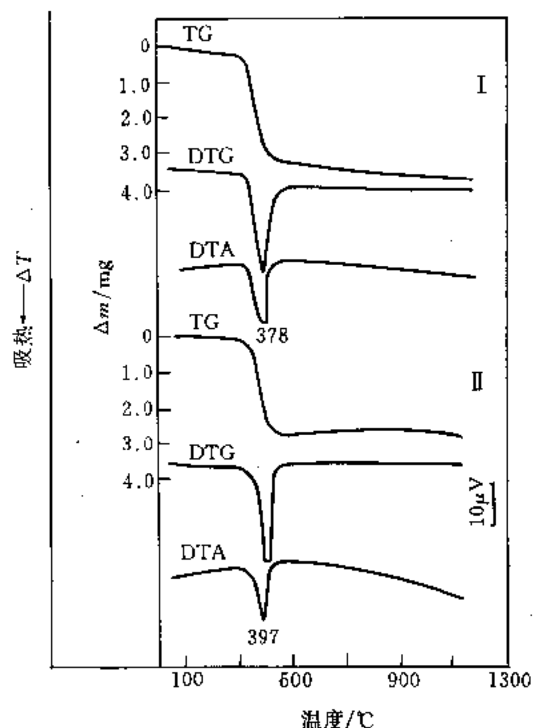


图 10-71 菱钴矿和菱镉矿的 DTA-TG-DTG 曲线[7]

试样名称 Ⅰ. 菱钴矿，Spherocobaltite，$CoCO_3$，（CoO 62.9%，CO_2 37.1%）；Ⅱ. 菱镉矿，Otavite，$CdCO_3$，（CdO 75.2%，CO_2 24.8%）

测试结果：

· 378℃吸热效应，菱钴矿分解，生成 CoO 放出 CO_2，伴随失重；397℃吸热效应，菱镉矿分解，生成 CdO 放出 CO_2，伴随失重。

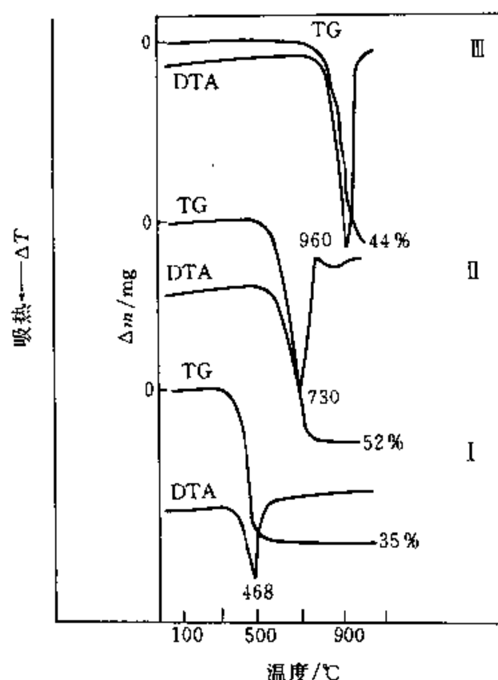


图 10-72 菱锌矿、菱镁矿和方解石的 DTA-TG 曲线

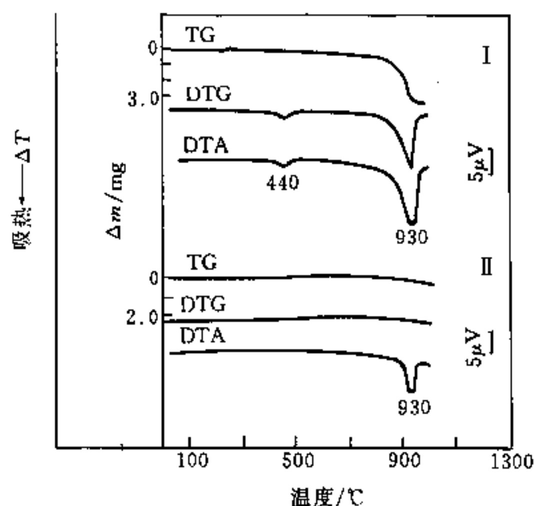
试样名称 Ⅰ. 菱锌矿，Smithsonite，$ZnCO_3$，（ZnO 64.90%，CO_2 35.10%）；Ⅱ. 菱镁矿，Magnesite，$MgCO_3$，（MgO 47.81%，CO_2 52.19%）；Ⅲ. 方解石，Calcite，$CaCO_3$，（CaO 56.03%，CO_2 43.97%）

测试结果：

· 菱锌矿 468℃吸热效应，菱锌矿分解，生成 ZnO，放出 CO_2，伴随失重。

· 菱镁矿 730℃吸热效应，菱镁矿分解，生成 MgO，放出 CO_2，伴随失重。

· 方解石 960℃吸热效应，方解石分解，生成 CaO，放出 CO_2，伴随失重。



试样名称 Ⅰ. 文石，Aragonite，$CaCO_3$，（CaO 56.03%，CO_2 43.97%）；Ⅱ. 菱锶矿，Strontianite，$SrCO_3$，（SrO 70.09%，CO_2 29.81%）

测试结果：

· 440℃吸热效应，文石转变成方解石；930℃吸热效应，方解石分解，生成 CaO，放出 CO_2，伴随失重；930℃吸热效应，菱锶矿发生多晶型转变。

图 10-73 文石和菱锶矿的 DTA-TG-DTG 曲线[7]

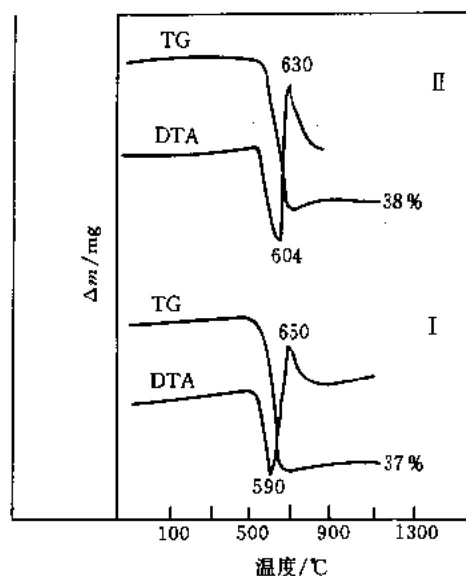


图 10-74 菱铁矿和菱锰矿的 DTA-TG 曲线

试样名称 Ⅰ.菱铁矿，Siderite，$FeCO_3$，（FeO 62.01%，CO_2 37.99%）；Ⅱ.菱锰矿，Rhodochrosite，$MnCO_3$，（MnO 61.71%，CO_2 38.29%）

试样量 200mg

测试结果：

·菱铁矿 590℃吸热效应，菱铁矿分解，生成 FeO，放出 CO_2，伴随失重；650℃放热效应，FeO 氧化成 Fe_2O_3，伴随增重。

·菱锰矿 604℃吸热效应，菱锰矿分解，生成 MnO 放出 CO_2，伴随失重；630℃放热效应，MnO 氧化成 Mn_3O_4，伴随增重。

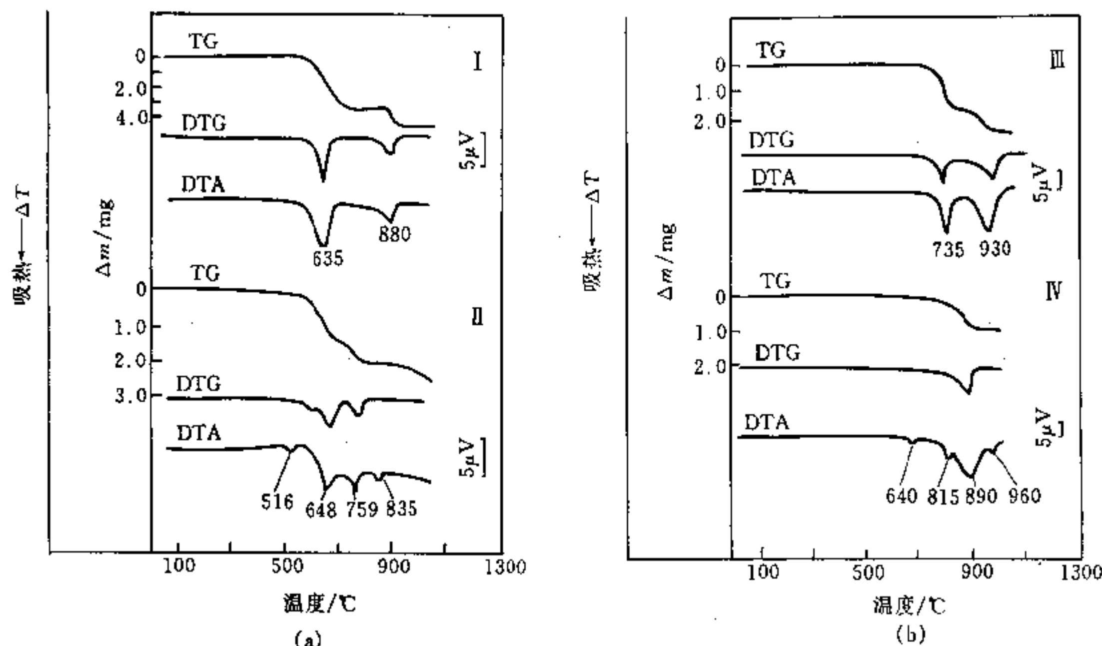


图 10-75 碳钙镁石[7]和钡白云石[2]（a）、白云石和钡解石[7]（b）的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ.碳钙镁石，Huntite，$CaMg_3(CO_3)_4$，（CaO 15.89%，MgO 34.25%，CO_2 49.86%）；Ⅱ.钡白云石，Norsethite，$BaMg(CO_3)_2$，（BaO 54.44%，MgO 14.31%，CO_2 31.25%）；Ⅲ.白云石，Dolomite，$CaMg(CO_3)_2$，（CaO 30.41%，MgO 21.86%，CO_2 47.33%）；Ⅳ.钡解石，Barytocalcite，$BaCa(CO_3)_2$，（BaO 51.56%，CaO 18.85%，CO_2 29.59%）

试样量 Ⅲ 200mg

测试结果：

· 碳钙镁石　635℃吸热效应，碳钙镁石分解，生成 MgO 和 $CaCO_3$，放出 CO_2，伴随失重；880℃吸热效应，$CaCO_3$ 分解，生成 CaO，放出 CO_2，伴随失重。

· 钡白云石　516℃吸热效应，钡白云石发生多晶型转变；648℃吸热效应，钡白云石分解，生成 MgO 和 BaO·$BaCO_3$ 放出 CO_2，伴随失重；759℃吸热效应，BaO·$BaCO_3$ 分解，生成 BaO 放出 CO_2，伴随失重；835℃吸热效应，MgO 发生多晶型转变。

· 白云石　735℃吸热效应，白云石分解，生成 MgO 和 $CaCO_3$，放出 CO_2，伴随失重；930℃吸热效应，$CaCO_3$ 分解，生成 CaO，放出 CO_2，伴随失重。

· 钡解石　640℃吸热效应，钡解石发生多晶型转变；815℃吸热效应，钡解石分解，生成 CaO、$BaCO_3$，放出 CO_2，伴随失重；890℃吸热效应，$BaCO_3$（毒重石）发生多晶型转变；960℃吸热效应，毒重石发生多晶型转变。

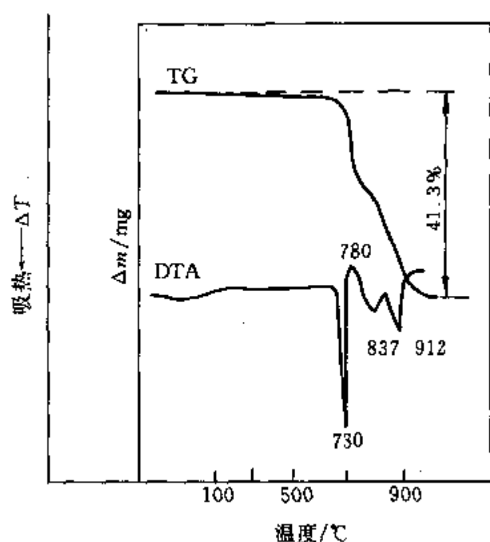


图 10-76　铁白云石的 DTA-TG 曲线

试样名称　铁白云石，Ankerite，Ca (Mg, Fe (CO_3)$_2$

试样量　200mg

测试结果：

· 730℃吸热效应，铁白云石的 $FeCO_3$ 分解，生成 FeO 放出 CO_2，伴随失重；780℃放热效应，FeO 氧化生成 Fe_2O_3；837℃吸热效应，铁白云石的 $MgCO_3$ 分解，生成 MgO 放出 CO_2，伴随失重；912℃吸热效应，铁白云石的 $CaCO_3$ 分解，生成 CaO 放出 CO_2，伴随失重。

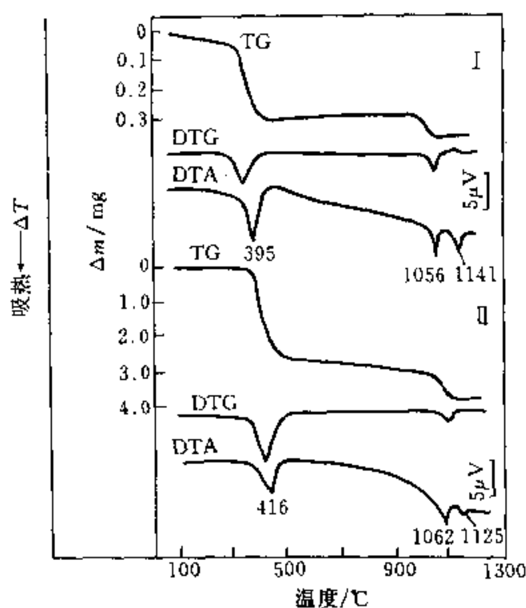


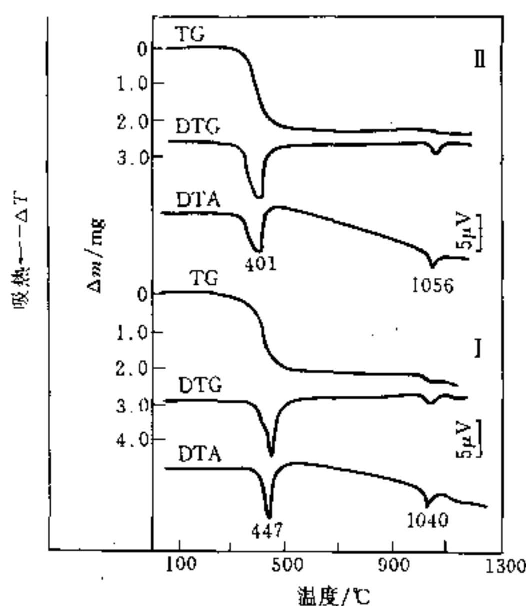
图 10-77　孔雀石和蓝铜矿石的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称　Ⅰ. 孔雀石，Malachite，Cu_2 (CO_3) $(OH)_2$，（CuO 71.95%，CO_2 19.90%，H_2O 8.15%）；Ⅱ. 蓝铜矿，Azurite，Cu_3 $(CO_3)_2$ $(OH)_2$，（CuO 69.24%，CO_2 25.54%，H_2O 5.22%）

试样量　50mg

测试结果：

· 395℃吸热效应，孔雀石分解，生成 CuO 放出 CO_2 和 H_2O，伴随失重；416℃吸热效应，蓝铜矿分解，生成 CuO 放出 CO_2 和 H_2O，伴随失重；1056～1062℃吸热效应，CuO 转变成 Cu_2O；1125℃、1142℃吸热效应，部分 Cu_2O 氧化生成 $2Cu_2O$·CuO。



试样名称 Ⅰ. 锌孔雀石，Rosasite，$ZnCu(CO_3)(OH)_2$，(ZnO 36.50%，CuO 35.68%，CO_2 19.74%，H_2O 8.08%)；Ⅱ. 绿铜锌矿，Aurichalcite，$Zn_3Cu_2(CO_3)_2(OH)_6$，(ZnO 44.77%，CuO 29.18%，CO_2 16.14%，H_2O 9.91%)

测试结果：

· 447℃吸热效应，锌孔雀石分解，生成 ZnO 和 CuO，放出 CO_2 和 H_2O，伴随失重；401℃吸热效应，绿铜锌矿分解，生成 ZnO 和 CuO，放出 CO_2 和 H_2O，伴随失重；(1040～1056)℃吸热效应，CuO 转变成 Cu_2O，伴随失重。

图 10-78 锌孔雀石和绿铜锌矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

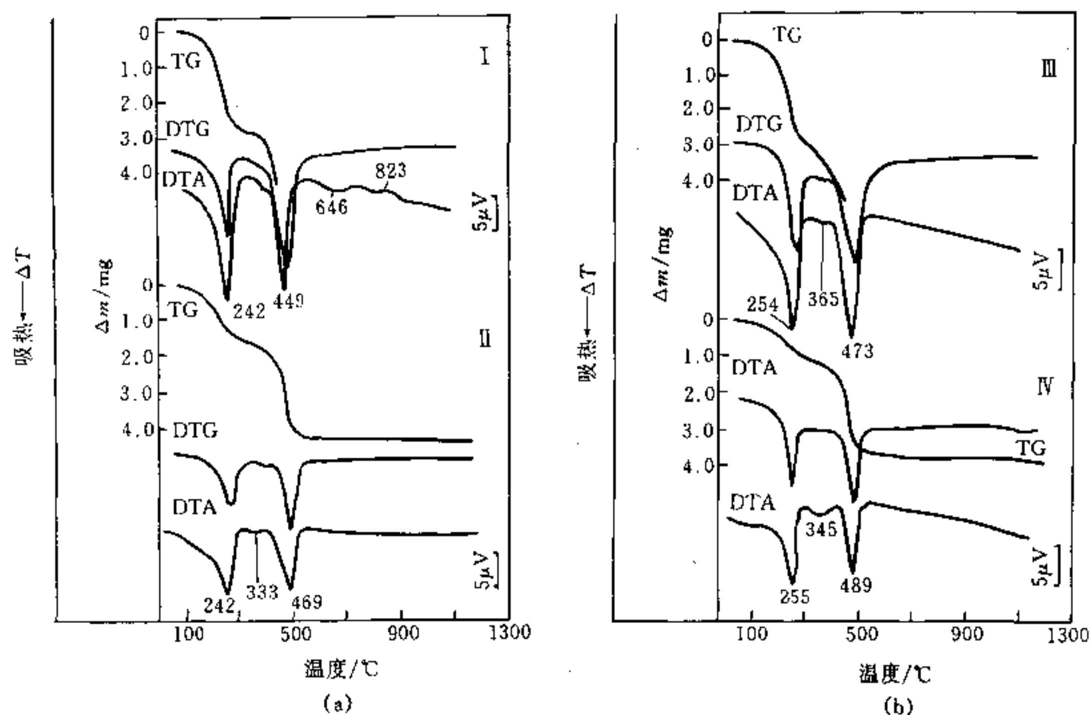


图 10-79 菱水碳铁镁石、菱水碳铝镁石、菱水碳铬镁石和水碳铁镁石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 菱水碳铁镁石，Pyroaurite，$Mg_6Fe_2^{3+}(CO_3)(OH)_{16}\cdot 4H_2O$，($MgO$ 36.55%，Fe_2O_3 24.13%，CO_2 6.65%，H_2O 32.67%)；Ⅱ. 菱水碳铝镁石，Hhydrotalcite，$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}\cdot 4H_2O$，($MgO$ 40.04%，Al_2O_3 16.88%，CO_2 7.29%，H_2O 35.79%)；Ⅲ. 菱水碳铬镁石，Stichtite，$Mg_6Cr_2(CO_3)(OH)_{16}\cdot 4H_2O$；Ⅳ. 水碳铁镁石，Sjogrenite，$Mg_6Fe_2(CO_3)(OH)_{16}\cdot 4H_2O$

测试结果：

· 菱水碳铁镁石 242℃吸热效应，菱水碳铁镁石脱出结晶水，伴随失重；449℃吸热效应，$Mg_6Fe_2(CO_3)(OH)_{16}$分

解，生成 MgO 和 $MgFe_2O_4$，放出 CO_2 和 H_2O，伴随失重。

·菱水碳铝镁石　242℃吸热效应，菱水碳铝镁石脱出结晶水，伴随失重；333℃吸热效应，$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}$分解，生成$Mg_6Al_2O(OH)_{16}$，放出 CO_2，伴随失重；469℃吸热效应，$Mg_6Al_2O(OH)_{16}$分解，生成 $MgAl_2O_4$ 和 MgO，放出结构水，伴随失重。

·菱水碳铬镁石　254℃吸热效应，菱水碳铬镁石脱出结晶水，伴随失重；365℃吸热效应，$Mg_6Cr_2(CO_3)(OH)_{16}$分解，生成$Mg_6Cr_2O(OH)_{16}$，放出 CO_2，伴随失重；473℃吸热效应，$Mg_6Cr_2O(OH)_{16}$分解，生成 $MgCr_2O_4$ 和 MgO，放出结构水，伴随失重。

·水碳铁镁石　255℃吸热效应，水碳铁镁石脱出结晶水，伴随失重；345℃吸热效应，$Mg_6Fe_2(CO_3)(OH)_{16}$分解，生成$Mg_6Fe_2O(OH)_{16}$，放出 CO_2，伴随失重；489℃吸热效应，$Mg_6Fe_2O(OH)_{16}$分解，生成 $MgFe_2O_4$ 和 MgO，放出结构水，伴随失重。

三、硼酸盐矿物的热特性

含水硼酸盐在250℃以下脱水，在250℃以上脱出结构水，脱水硼酸盐可重结晶，继续升温则熔化。

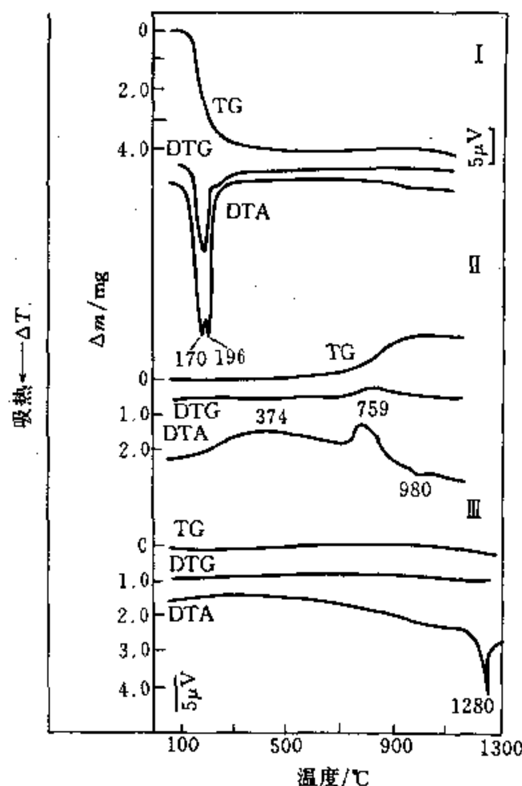


图 10-80　天然硼酸、硼铁矿和遂安石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称　Ⅰ. 天然硼酸，Sassolite，H_3BO_3，（B_2O_3 56.30%，H_2O 43.70%）；Ⅱ. 硼铁矿，Vonsenite，$Fe_2^{2+}Fe^{3+}BO_5$，（FeO 38.52%，Fe_2O_3 42.81%，B_2O_3 18.67%）；Ⅲ. 遂安石，Suanite，$Mg_2B_2O_5$，（MgO 53.66%，B_2O_3 46.34%）

测试结果：

·天然硼酸　170℃吸热效应，天然硼酸熔化；196℃吸热效应，熔融态天然硼酸分解，生成 Fe_2O_3 放出 H_2O，伴随失重。

·硼铁矿　759℃放热效应，硼铁矿分解、氧化，生成 B_2O_3 和 $FeBO_3$；980℃吸热效应，$FeBO_3$ 熔化。

·遂安石　1280℃吸热效应，遂安石熔化。

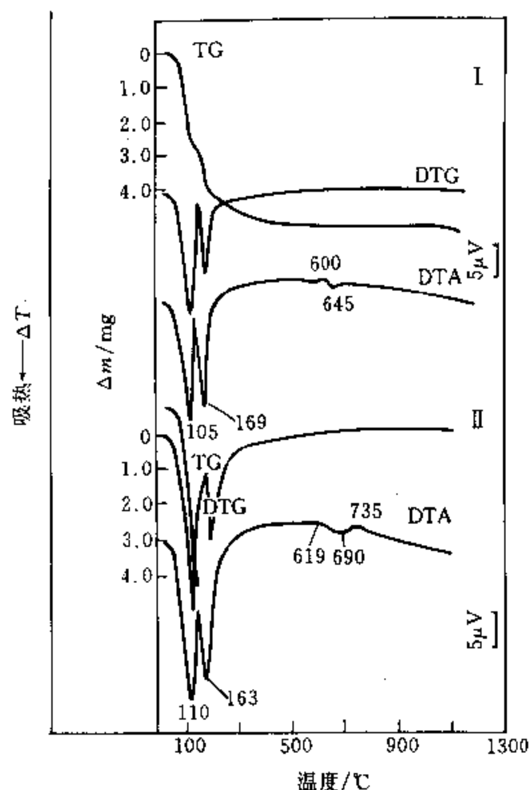


图 10-81 三方硼砂和硼砂的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ．三方硼砂；Tincalconite，$Na_2B_4O_5\cdot(OH)_4\cdot 3H_2O$，（$Na_2O$ 21.29%，B_2O_3 47.80%，H_2O 30.91%）；Ⅱ．硼砂，Borax，$Na_2B_4O_5(OH)_4\cdot 8H_2O$，（$Na_2O$ 16.26%，B_2O_3 36.51%，H_2O 47.23%）

测试结果：

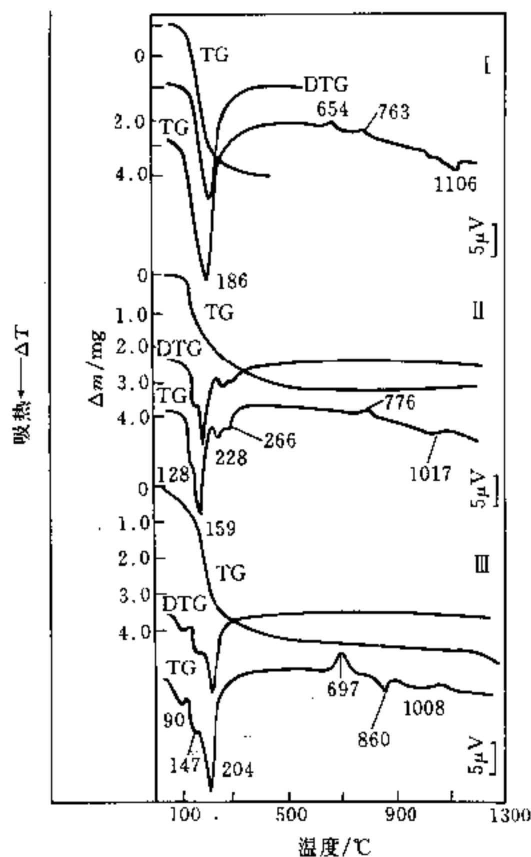
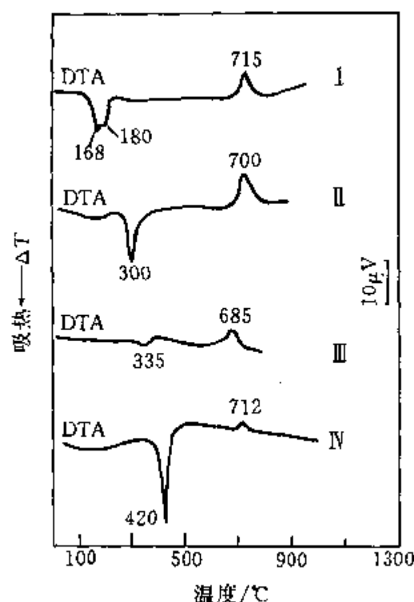


图 10-82 多水硼镁石、板硼钙石和钠硼解石的 DTA-TG-DTG 曲线[8]

试样名称 Ⅰ．多水硼镁石，Inderite，$Mg(H_2O)_5[B_2BO_3(OH)_5]$，（MgO 14.41%，$B_2O_3$ 37.32%，H_2O 48.27%）；Ⅱ．板硼钙石，Inyoite，$Ca(H_2O)_4[B_2BO_3(OH)_5]$（CaO 20.20%，$B_2O_3$ 37.62%，H_2O 42.18%）；



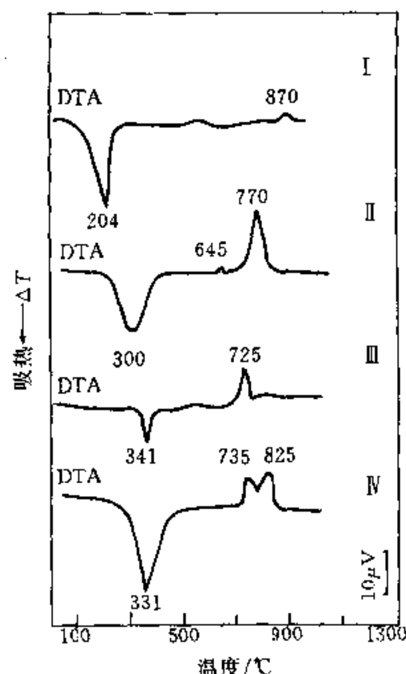


图 10-83　五水硼钙、阿硼镁石、柯硼钙石和硬硼钙石的 DTA 曲线[8]

试样名称　Ⅰ. 五水硼钙, Pentahydroborite, $Ca(H_2O)_3[B(OH)_4]_2$; Ⅱ. 阿硼镁石, Aksaite, $Mg(H_2O)_3[BB_2O_4(OH)_2]_2$, (Mg 11.88%, B_2O_3 61.57%, H_2O 26.55%); Ⅲ. 柯硼钙石, Korzhinskite, $CaB_2O_3(OH)_2$; Ⅳ. 硬硼钙石, Colemanite, $CaB_3O_3(OH)_5$, (CaO 27.28%, B_2O_3 50.81%, H_2O 21.91%)

测试结果:

· 五水硼钙　168℃, 180℃吸热效应, 五水硼钙盐脱水, 生成 CaB_2O_4; 715℃放热效应, CaB_2O_4 重结晶。

· 阿硼镁石　300℃吸热效应, 阿硼镁石脱水, 生成 MgB_6O_{10}; 700℃放热效应, MgB_6O_{10}重结晶。

· 柯硼钙石　335℃吸热效应, 柯硼钙石脱水, 生成 CaB_2O_4; 685℃放热效应, CaB_2O_4 重结晶。

· 硬硼钙石　420℃吸热效应, 硬硼钙石脱水, 生成 CaB_6O_{10}; 712℃放热效应, CaB_6O_{10}重结晶。

图 10-84　变水方硼石、硼磷钙石、乌硼钙石和柱硼镁石的 DTA 曲线[8]

试样名称　Ⅰ. 变水方硼石, Inderborite, $CaMg(H_2O)_6[B_2BO_3(OH)_5]_2$; Ⅱ. 硼磷钙石, Lueneburgite, $Mg_3(H_2O)_4[PO_4]_2[B_2O(OH)_4]$; Ⅲ. 乌硼钙石, Uralborite, $Ca[B_2O_2(OH)_4]$; Ⅳ. 柱硼镁石, Pinnoite, $Mg[B_2O(OH)_6]$, (MgO 24.58%, B_2O_3 42.46%, H_2O 32.96%)

测试结果:

· 变水方硼石　204℃吸热效应, 变水方硼石脱水, 生成 $CaMgB_6O_{11}$; 870℃放热效应, $CaMgB_6O_{11}$重结晶。

· 硼磷钙石　300℃吸热效应, 硼磷钙石脱水, 生成磷酸盐和硼酸盐; 645℃放热效应, 磷酸盐结晶; 770℃放热效应, 硼酸盐结晶。

· 乌硼钙石　341℃吸热效应, 乌硼钙石脱水, 生成 CaB_2O_4; 725℃放热效应, CaB_2O_4 结晶。

· 柱硼镁石　331℃吸热效应, 柱硼镁石脱水, 生成 MgB_2O_4; 735℃放热效应, MgB_2O_4 结晶。

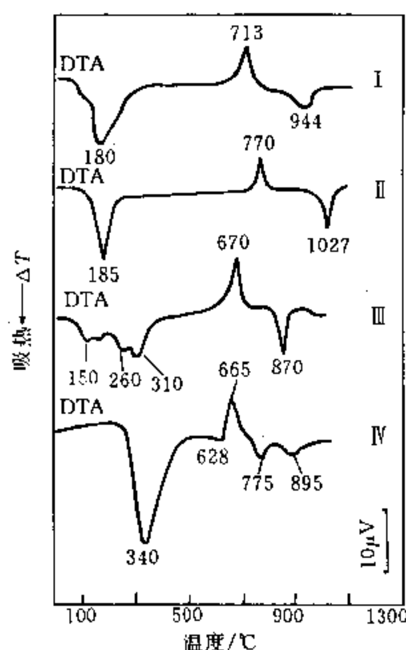


图 10-85 章氏硼镁石、库水硼镁石、硼钠钙石和硼钾镁石的 DTA 曲线[8]

试样名称 Ⅰ．章氏硼镁石，Hungchaoite，$Mg(H_2O)_2[B_2B_2O_5(OH)_4]$，（MgO 11.81%，$B_2O_3$ 40.77%，H_2O 47.42%）；Ⅱ．库水硼镁石，Kurnakovite，$Mg(H_2O)_5[B_2BO_3(OH)_5]$，（MgO 14.41%，$B_2O_3$ 37.32%，H_2O 48.27%）；Ⅲ．硼钠钙石，Probertite，$NaCa(H_2O)_3[B_3B_2O_7(OH)_4]$，（$Na_2O$ 8.83%，CaO 15.98%，B_2O_3 49.56%，H_2O 25.63%）；Ⅳ．硼钾镁石，Kaliborite，$KHMg_2(H_2O)_4[B_3B_3O_8(OH)_5]_2$，（$K_2O$ 7.00%，MgO 11.98%，B_2O_3 56.92%，H_2O 24.10%）

测试结果：

·章氏硼镁石 180℃吸热效应，章氏硼镁石脱水，生成 MgB_4O_7；713℃放热效应，MgB_4O_7 结晶；944℃吸热效应，MgB_4O_7 熔化。

·库水硼镁石 185℃吸热效应，库水硼镁石脱水，生成 $Mg_2B_6O_{11}$；770℃放热效应，$Mg_2B_6O_{11}$结晶；1027℃吸热效应，$Mg_2B_6O_{11}$熔化。

·硼钠钙石 150℃，260℃和310℃吸热效应，硼钠钙石分阶段脱水，生成 $NaCaB_5O_9$；670℃放热效应，$NaCaB_5O_9$ 结晶；870℃吸热效应，$NaCaB_5O_9$ 熔化。

·硼钾镁石 340℃吸热效应，硼钾镁石脱水；628℃吸热效应，脱水物质分解，生成$K_2B_4O_7$，$Mg_2B_6O_{11}$和 B_2O_3；665℃放热效应，硼酸盐结晶；775℃吸热效应，$K_2B_4O_7$ 熔化；895℃吸热效应，$Mg_2B_6O_{11}$熔化。

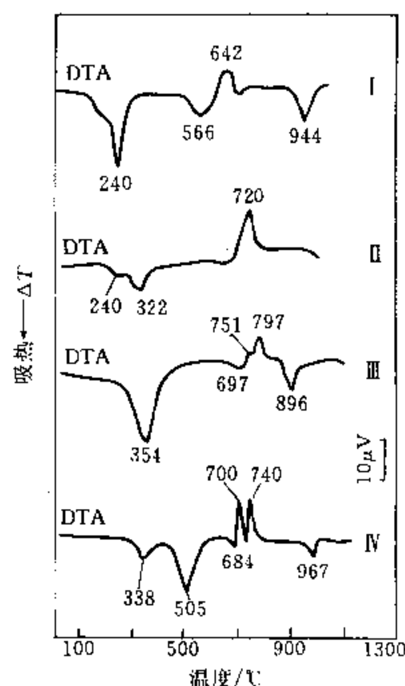


图 10-86 水碳硼石、尼硼钙石、水方硼石和白硼钙石的 DTA 曲线[8]

试样名称 Ⅰ．水碳硼石，Carboborite，$MgCa_2[HCO_3]_2[B(OH)_4]_2(OH)_2\cdot 2H_2O$，（MgO 8.8%，CaO 24.2%，$B_2O_3$ 15.7%，CO_2 19.4%，H_2O 31.9%）；Ⅱ．尼硼钙石，Nifontovite，$Ca[B_2O(OH)_6]$；Ⅲ．水方硼石，Hydroboracite，$CaMg(H_2O)_3[B_2BO_4(OH)_3]_2$，（CaO 13.57%，MgO 9.75%，$B_2O_3$ 50.53%，H_2O 26.15%）；Ⅳ．白硼钙石，Prieite，$Ca_2(H_2O)[B_4BO_7(OH)_5]$，（CaO 32.15%，$B_2O_3$ 48.44%，H_2O 19.41%）

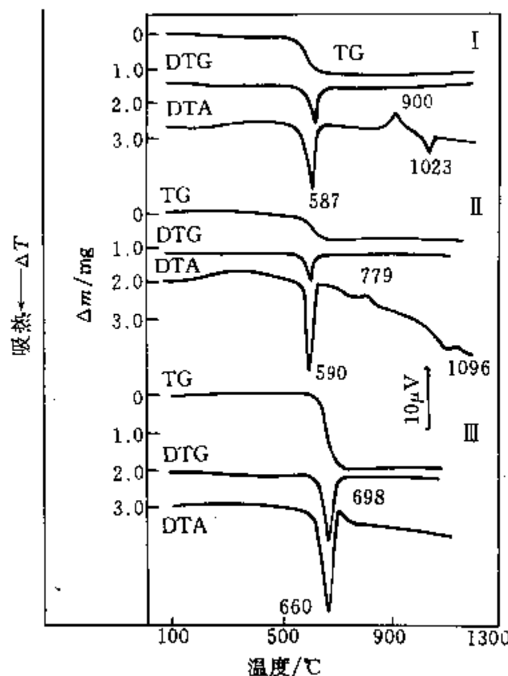
测试结果：

·水碳硼石 240℃吸热效应，水碳硼石脱水；566℃吸热效应，脱水物质分解，放出 CO_2；642℃放热效应，硼酸盐结晶；944℃吸热效应，硼酸盐熔化。

·尼硼钙石 240℃、322℃吸热效应，尼硼钙石脱水生成 CaB_2O_4；720℃放热效应，CaB_2O_4 结晶。

·水方硼石 354℃吸热效应，水方硼石脱水；697℃吸热效应，硼酸盐分解，生成 MgB_2O_4 和 CaB_4O_7；751℃放热效应，MgB_2O_4 结晶；797℃放热效应，CaB_4O_7 结晶；896℃吸热效应，硼酸盐熔化。

·白硼钙石 338℃吸热效应，白硼钙石脱出结晶水；505℃吸热效应，白硼钙石脱出结构水；684℃吸热效应，脱水物质分解，生成 CaB_2O_4 和 CaB_4O_7；700℃放热效应，CaB_2O_4 结晶；740℃放热效应，CaB_4O_7 结晶；967℃放热效应，硼酸盐熔化。



试样名称 Ⅰ.羟硅硼钙石，Howlite，$Ca_2[B_4BSiO_9(OH)_5]$；Ⅱ.斜方水硼镁石，Preobrazhenskite，$Mg_3(H_2O)[B_3B_2O_7(OH)_4]_2$；Ⅲ.硼镁石，Szaibelyite，$Mg_2[B_2O_4(OH)](OH)$（MgO 47.92%，$B_2O_3$ 41.38%，H_2O 10.70%）

测试结果：

·羟硅硼钙石 587℃吸热效应，羟硅硼钙石脱出结构水，伴随失重；900℃放热效应，脱水物质结晶，生成 $CaSi_2O_4$，CaB_2O_4 和 CaB_4O_7；1023℃吸热效应硼酸盐熔化。

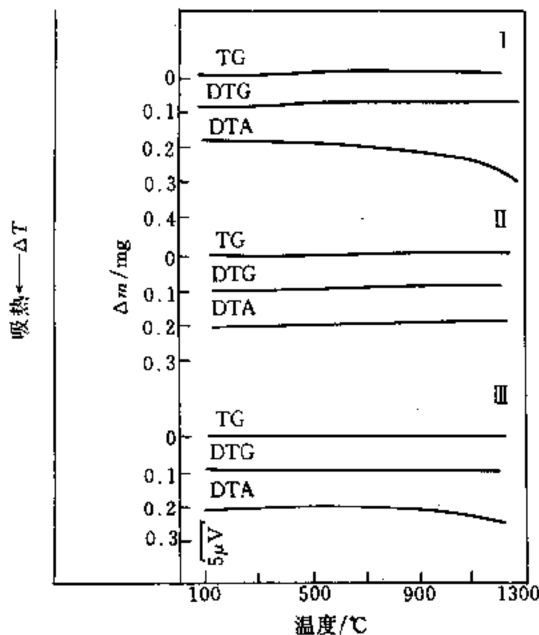
·斜方水硼镁石 590℃吸热效应，斜方水硼镁石脱出结构水，伴随失重；779℃放热效应，硼酸盐结晶；1096℃吸热效应，硼酸盐熔化。

·硼镁石 660℃吸热效应，硼镁石脱出结构水，伴随失重，生成 $Mg_2B_2O_5$；698℃放热效应，$Mg_2B_2O_5$ 结晶。

图 10-87 羟硅硼钙石、斜方水硼镁石和硼镁石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

四、磷酸盐矿物的热特性

磷酸盐矿物的热特性主要是结构转变，含水矿物脱水，矿物分解和分解后物质的重结晶。



试样名称 Ⅰ.磷钠铍石，Beryllonite，$Na\{Be[PO_4]\}$，（Na_2O 24.41%，BeO 19.70%，P_2O_5 55.89%）；Ⅱ.磷钇矿，Xenotime，$Y[PO_4]$，（Y_2O_3 61.40%，P_2O_5 38.60%）；Ⅲ.富钍独居石，Cheralite，（Ca，Ce，Th）[（P，Si）O_4]

测试结果：

·从 20℃到 1200℃磷钠铍石，磷钇矿和富钍独居石无任何热效应。

图 10-88 磷钠铍石、磷钇矿和富钍独居石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

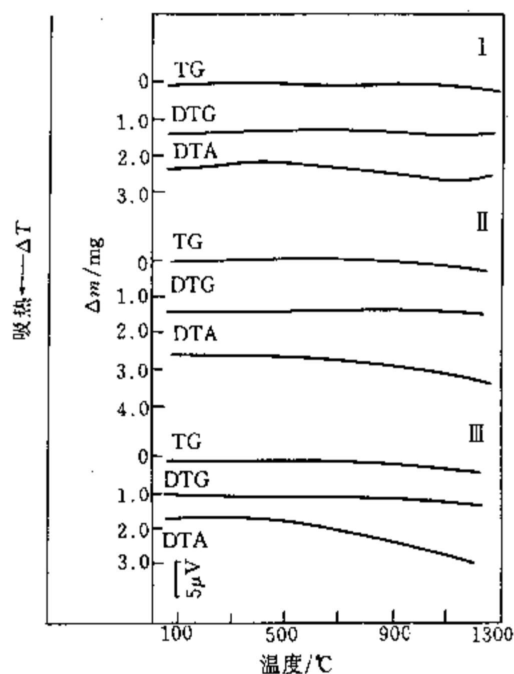


图 10-89 羟磷灰石、碳-羟磷灰石和铈硅磷灰石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 羟磷灰石, Hydraxylapatite, $Ca_2Ca_3[PO_4]_3(OH)$, (CaO 55.82%, P_2O_5 42.39%, H_2O 1.79%); Ⅱ. 碳羟磷灰石, Carbonate-hydroxylapatite, $Ca_2Ca_3\{[PO_4][CO_3]\}_3(OH)$; Ⅲ. 铈硅磷灰石, Britholite, $Ca_2Ce_3[(Si,P)O_4]_3(F,OH)$

测试结果:

· 从 20℃到 1200℃羟磷灰石、碳羟磷灰石和铈硅磷灰石无任何热效应。

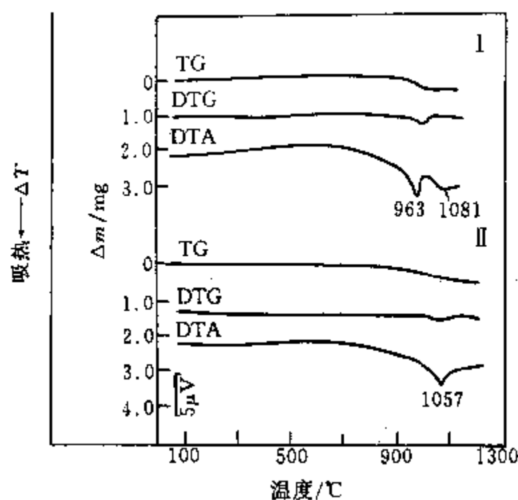


图 10-90 氟磷铁石和氟磷锰石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 氟磷铁石, Zwieselite, $(Fe^{2+}Mn)_2[PO_4]F$, Fe > Mn; Ⅱ. 氟磷锰石, Triplite, $(Mn,Fe)_2[PO_4]F$, Mn > Fe

测试结果:

· 氟磷铁石 963℃吸热效应，氟磷铁石分解，生成 Fe_2O_3 和 $FeMn_2[PO_4]_2$，放出 P_2O_5 和 F，伴随失重；1081℃吸热效应。

· 氟磷锰石 1057℃吸热效应，氟磷锰石分解，生成 Mn_3O_4 和 $MnFe_2[PO_4]_2$，放出 P_2O_5 和 F，伴随失重。

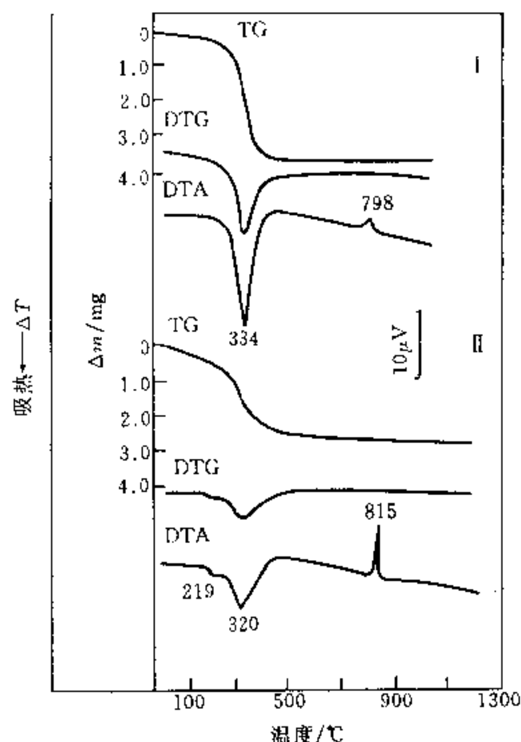


图 10-91 绿松石和锌松绿石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 绿松石, Turquoise, $CuAl_6(H_2O)_4[PO_4]_4(OH)_8$, (CuO 9.78%, Al_2O_3 37.60%, P_2O_5 34.90%, H_2O 17.72%); Ⅱ. 锌松绿石, Faustite, $ZnAl_6(H_2O)_4[PO_4]_4(OH)_8$, (ZnO 9.99%, Al_2O_3 37.52%, P_2O_5 34.81%, H_2O 17.68%)

测试结果:

· 绿松石 334℃吸热效应, 绿松石脱水; 798℃放热效应, 脱水物质结晶, 生成 Al [PO_4] 和 $CuAl_2O_4$。

· 锌松绿石 219℃和 320℃吸热效应, 锌松绿石脱水, 伴随失重; 815℃放热效应, 脱水物质结晶, 生成 Al [PO_4] 和 $ZnAl_2O_4$。

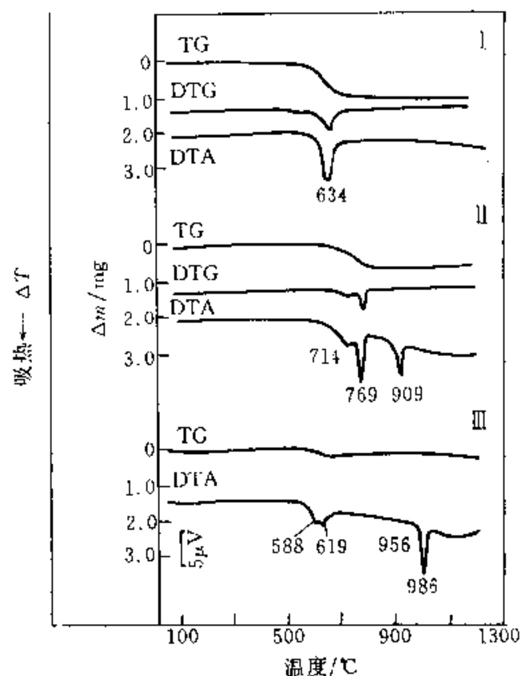


图 10-92 磷铝钠石、羟磷铝锂石和三斜磷锌矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

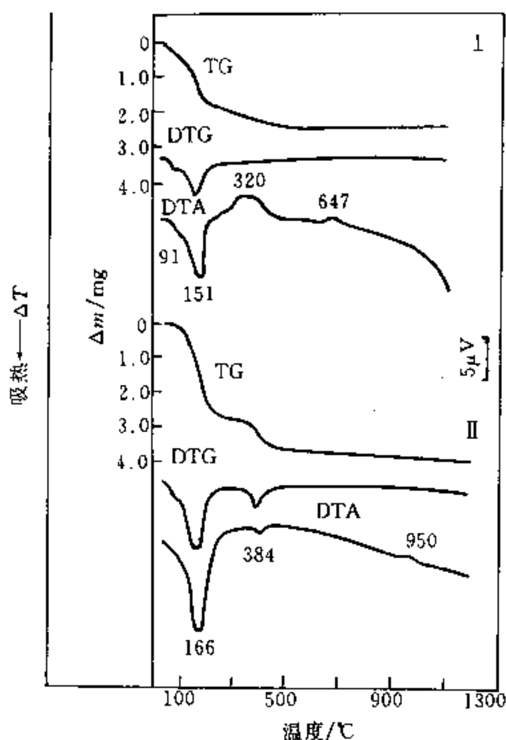
试样名称 Ⅰ. 磷铝钠石, Brazilianite, $NaAl_3[PO_4]_2(OH)_4$, (Na_2O 8.56%, Al_2O_3 42.25%, P_2O_5 39.23%, H_2O 9.96%); Ⅱ. 羟磷铝锂石, Montebrasite, LiAl [PO_4] (OH), (Li_2O 10.24%, Al_2O_3 34.94%, P_2O_5 48.65%, H_2O 6.17%); Ⅲ. 三斜磷锌矿, Tarbuttite, Zn_2 [PO_4] (OH), (ZnO 67.05% P_2O_5 29.24%, H_2O 3.71%)

测试结果:

· 磷铝钠石 634℃吸热效应, 磷铝钠石脱出结构水, 伴随失重, 生成 Al [PO_4]。

· 羟磷铝锂石 714℃和 769℃吸热效应, 羟磷铝锂石脱出结构水, 伴随失重; 909℃吸热效应, 脱水物质分解生成 Al [PO_4]。

· 三斜磷锌矿 588℃吸热效应, 三斜磷锌矿脱出结构水, 伴随失重; 619℃吸热效应, 脱水物质生成 α-$Zn_3[PO_4]_2$; 956℃吸热效应, α-$Zn_3[PO_4]_2$ 转化成 β-$Zn_3[PO_4]_2$; 986℃吸热效应, β-$Zn_3[PO_4]_2$ 转化成 γ-$Zn_3[PO_4]_2$。



试样名称　Ⅰ. 蓝铁矿，Vivianite，$(Fe_{3-x}^{2+}Fe_x^{3+})(H_2O)_{8-x}[PO_4]_2(OH)_x$，（FeO 43.0%，$P_2O_5$ 28.3%，H_2O 28.7%）；Ⅱ. 核磷铝石，Evansite，$Al_3[PO_4](OH)_6\cdot 6H_2O$，（$Al_2O_3$ 39.62%，P_2O_5 18.38%，H_2O 42.00%）

测试结果：

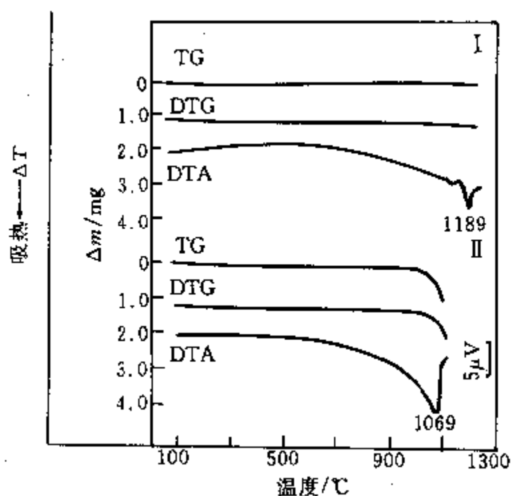
· 蓝铁矿　91℃和151℃吸热效应，蓝铁矿脱出结晶水，伴随失重；320℃放热效应，蓝铁矿脱出结构水，Fe^{2+}氧化成Fe^{3+}；647℃放热效应，磷酸盐结晶生成$FePO_4$。

· 核磷铝石　166℃吸热效应，核磷铝石脱出结晶水，伴随失重；384℃吸热效应，核磷铝石脱出结构水，伴随失重，生成$Al_3O_3PO_4$；950℃放热效应，$Al_3O_3PO_4$分解结晶，生成$AlPO_4$和Al_2O_3。

图 10-93　蓝铁矿和核磷铝石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

五、砷酸盐矿物的热特性

砷酸盐矿物的热特性主要是多晶型转变与熔化，含水物质脱水，脱水后物质分解及重结晶。熔化、分解、脱水及多晶型转变为吸热效应，重结晶为放热效应。

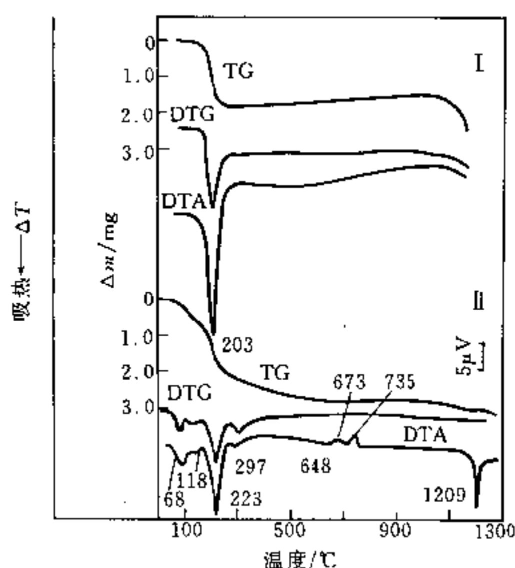


试样名称　Ⅰ. 黄砷榴石，Berzeliite，$NaCa_2(Mg\,Mn)_2[AsO_4]_3$；Ⅱ. 砷铅矿，Mimetite，$Pb_2Pb_3[AsO_4]_3Cl$

测试结果：

· 1189℃吸热效应，黄砷榴石熔化；1069℃吸热效应　砷铅矿熔化，随后蒸发。

图 10-94　黄砷榴石和砷铅矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]



试样名称　Ⅰ. 砷铝石，Mansfieldite，Al $(H_2O)_2$ $[AsO_4]$；Ⅱ. 砷镁石，Hoernesite，$Mg_3(H_2O)_8[AsO_4]_2$，(MgO 24.44%，As_2O_5 46.44%，H_2O 29.12%)

测试结果：

·砷铝石　203℃吸热效应，砷铝石脱出结晶水，伴随失重；1050℃以后 $AlAsO_4$ 升华。

·砷镁石　68℃,118℃,223℃和297℃吸热效应,砷镁石分阶段脱出结晶水,伴随失重,生成 $Mg_3(AsO_4)_2$;673℃放热效应,$Mg_3(AsO_4)_2$ 重结晶;735℃放热效应,$Mg_3(AsO_4)_2$ 发生多晶型转变;1209℃吸热效应,$Mg_3(AsO_4)_2$ 熔化。

图 10-95　砷铝石和砷镁石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

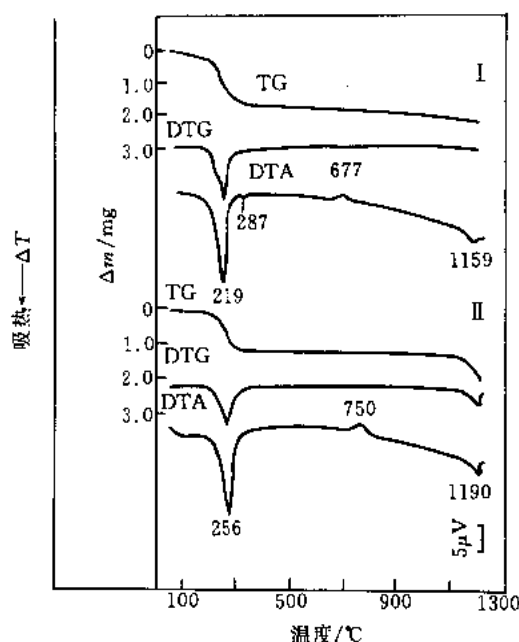


图 10-96　羟矾铜铅矿和矾铅矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

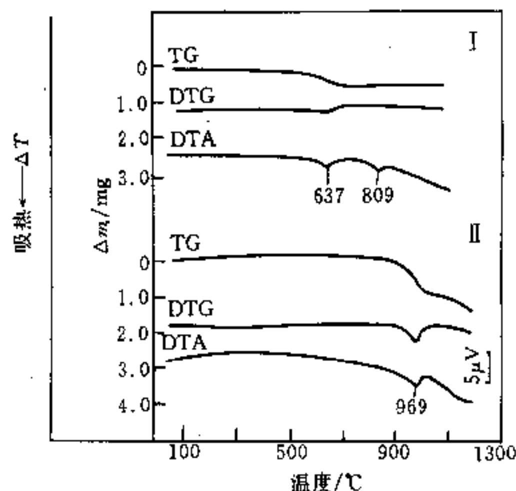


图 10-97　钴华和镁镍华的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称　Ⅰ. 羟矾铜铅矿，Mottramite，$PbCu[VO_4]OH$，(PbO 55.43%，CuO 19.75%，V_2O_5 22.58%，H_2O 2.24%)；Ⅱ. 矾铅矿，Vanadinite，$Pb_5[VO_4]_3Cl$，(PbO 78.80%，V_2O_5 19.26%，Cl 2.50%)

测试结果：

·羟矾铜铅矿　637℃吸热效应，羟矾铜铅矿脱出结构水，伴随失重；809℃吸热效应，脱水物质分解。

·矾铅矿　969℃吸热效应，矾铅矿分解，生成 β-$Pb_3(VO_4)_2$ 和 PbO，放出 Cl_2，PbO 挥发，伴随失重。

试样名称　Ⅰ. 钴华，Erythrite，$Co_3(H_2O)_8[AsO_4]_2$，(CoO 37.45%，As_2O_5 38.39%，H_2O 24.07%)；Ⅱ. 镁镍华，Cabrerite，$(Ni,Mg)_3(H_2O)_8[AsO_4]_2$

测试结果：

·钴华　219℃和287℃吸热效应，钴华脱出结晶水，伴随失重，生成 $Co_3(AsO_4)_2$；677℃放热效应，$Co_3(AsO_4)_2$ 重结晶；1159℃吸热效应，$Co_3(AsO_4)_2$ 熔化。

·镁镍华　256℃吸热效应，镁镍华脱出结晶水，伴随失重，生成 $(Ni,Mg)_3(AsO_4)_2$；750℃放热效应，$(Ni,Mg)_3(AsO_4)_2$ 重结晶；1190℃吸热效应，$(Ni,Mg)_3(AsO_4)_2$ 分解，生成 $Ni_6O_3(AsO_4)$ 和 $NiMgO_2$，放出 As_2O_3，伴随失重。

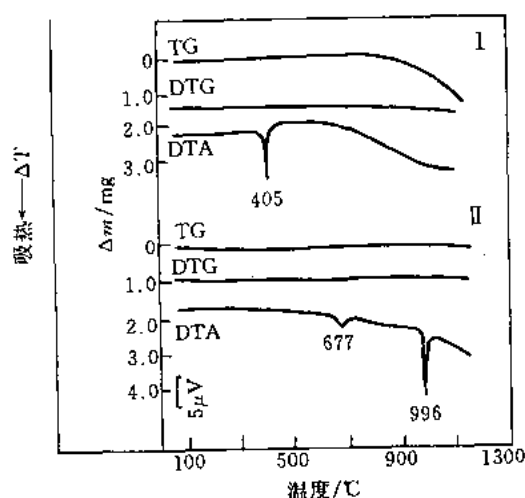


图 10-98 铬钾矿和黄铬钾石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 铬钾矿, Lopezite, $K_2[Cr_2O_7]$, (K_2O 32.02%, CrO_3 67.98%); Ⅱ. 黄铬钾石, Tarapacaite, $K_2[CrO_4]$, (K_2O 48.51%, CrO_3 41.49%)

测试结果:

· 铬钾矿 405℃吸热效应,铬钾矿熔化。

· 黄铬钾石 677℃吸热效应,黄铬钾石发生多晶型转变;996℃吸热效应,黄铬钾石熔化。

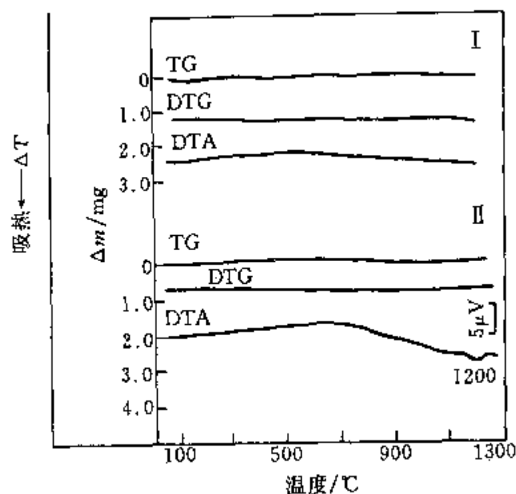


图 10-99 白钨矿和黑钨矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

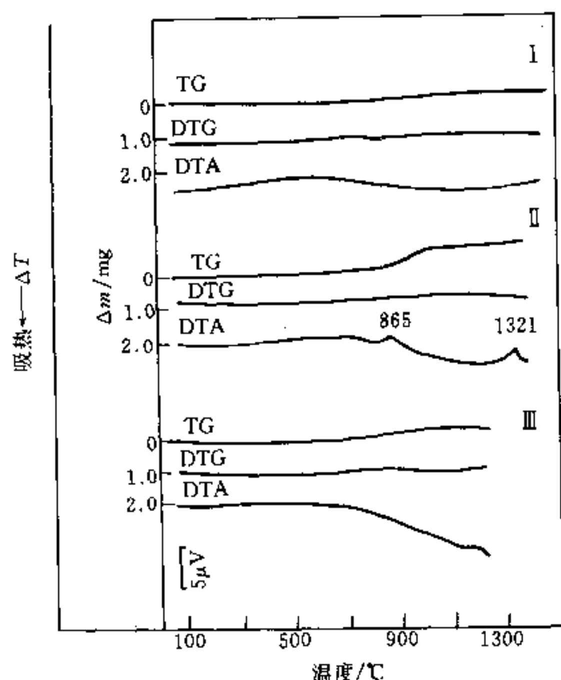
试样名称 Ⅰ. 白钨矿, Scheelite, $Ca[WO_4]$, (CaO 19.4%, WO_3 80.6%); Ⅱ. 黑钨矿, Wolframite, $(Mn,Fe)WO_4$

测试结果:

· 从 20℃到 1200℃白钨矿和黑钨矿无任何热效应。1200℃吸热效应,黑钨矿中混入物的变化。

六、硅酸盐矿物的热特性

硅酸盐矿物的热特性主要表现为含水硅酸盐的脱水、分解和多晶型转变,脱水物质的重结晶,含变价元素物质低价变为高价和矿物熔化等。脱水、分解、熔化等为吸热效应,物质重结晶,低价变为高价为放热效应,脱水伴脱失重,氧化伴随增重。



试样名称 Ⅰ. 镁橄榄石, Forsterite, Mg_2SiO_4, (MgO 57.29%, SiO_2 42.71%); Ⅱ. 铁橄榄石, Fayalite, Fe_2SiO_4, (FeO 70.51%, SiO_2 29.49%); Ⅲ. 锰橄榄石, Tephroite, Mn_2SiO_4, (MnO 70.25%, SiO_2 29.75%)

测试结果:

· 镁橄榄石 1300℃以内无任何热效应。

· 铁橄榄石 865℃放热效应,铁橄榄石分解,Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 伴随增重;1321℃放热效应,分解和氧化物质变成赤铁石和方石英。

· 锰橄榄石 700℃开始 Mn 氧化,伴随增重。

图 10-100 镁橄榄石、铁橄榄石[2]和锰橄榄石[2]的 DTA-TG-DTG 曲线

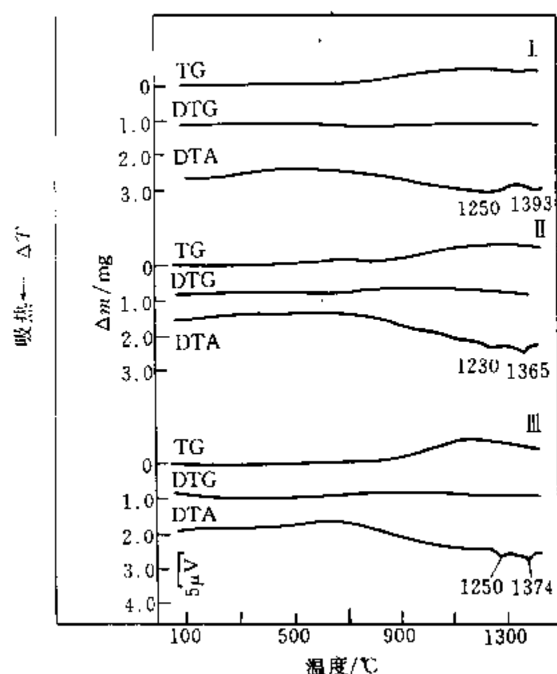


图 10-101　贵橄榄石、镁铁橄榄石和铁镁铁橄榄石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称　Ⅰ. 贵橄榄石, Chrysolite, $(Mg_{0.75}Fe_{0.25})_2SiO_4$; Ⅱ. 镁铁橄榄石, Hortonlite, $(Mg, Fe)_2SiO_4$; Ⅲ. 铁镁铁橄榄石, Ferrohortonlite, $(Mg_{0.25}, Fe_{0.75})_2SiO_4$

试样量　9.5g

测试结果:

· 贵橄榄石　1250℃吸热效应, 部分贵橄榄石分解成赤铁矿和 $(Mg_{0.9}, Fe_{0.1})_2Si_2O_6$; 1393℃吸热效应, 部分贵橄榄石分解成镁铁矿 $(MgFe_2O_4)$、铁橄榄石和顽火辉石; 从 800℃开始增重二价铁氧化成三价铁。

· 镁铁橄榄石　1230℃吸热效应, 镁铁橄榄石分解成赤铁矿、方石英和镁橄榄石; 1365℃吸热效应, 生成镁铁矿和顽火辉石。

· 铁镁铁橄榄石　从 800℃开始二价铁氧化成三价铁, 伴随增重; 1250℃吸热效应, 氧化后的铁镁铁橄榄石分解成镁铁矿、方石英和赤铁矿; 1374℃吸热效应, 形成镁铁矿和方石英。

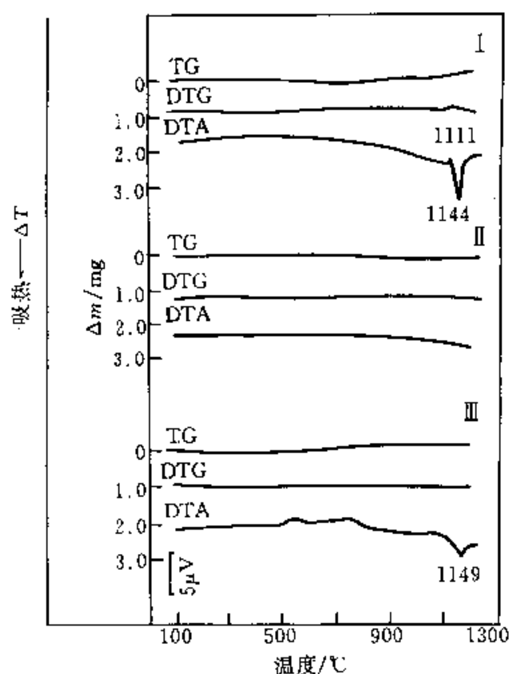


图 10-102　钙铁辉石、透辉石和锰钙辉石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称　Ⅰ. 钙铁辉石, Hedenbergite, $Ca(Mg_{0\sim0.25}, Fe_{0.75\sim1})[Si_2O_6]$; Ⅱ. 透辉石, Diopside, $Ca(Mg_{1\sim0.75}, Fe_{0\sim0.25})[Si_2O_6]$; Ⅲ. 锰钙辉石, Johannsenite, $CaMn[Si_2O_6]$

测试结果:

· 钙铁辉石　1111℃放热效应, 二价铁氧化成三价铁, 伴随失重; 1144℃吸热效应, 氧化后的钙铁辉石分解。

· 透辉石　1200℃以内无任何热效应。

· 锰钙辉石　1149℃吸热效应, 钙锰辉石分解形成非晶体。

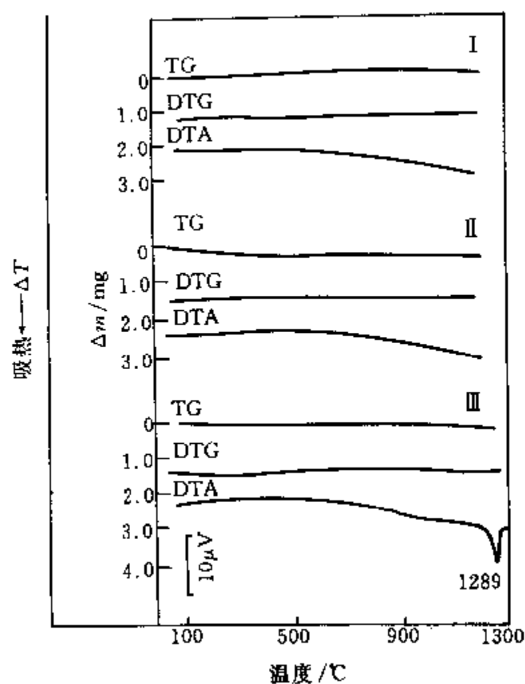


图 10-103　斜顽辉石，绿辉石和深绿辉石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称　Ⅰ．斜顽辉石，Clinoenstatite，$Mg_2Si_2O_6$；Ⅱ．绿辉石，Omphacite，(Ca，Na)(Mg，Fe^{2+}，Fe^{3+}，Al)[Si_2O_6]；Ⅲ．深绿辉石，Fassaite，Ca(Mg，Fe^{2+}，Al)(Si，Al)$_2O_6$

测试结果：

· 斜顽辉石　从 20℃到 1200℃无任何热效应。

· 绿辉石　从 20℃到 1200℃无任何热效应。

· 深绿辉石　1289℃吸热效应，深绿辉石分解。

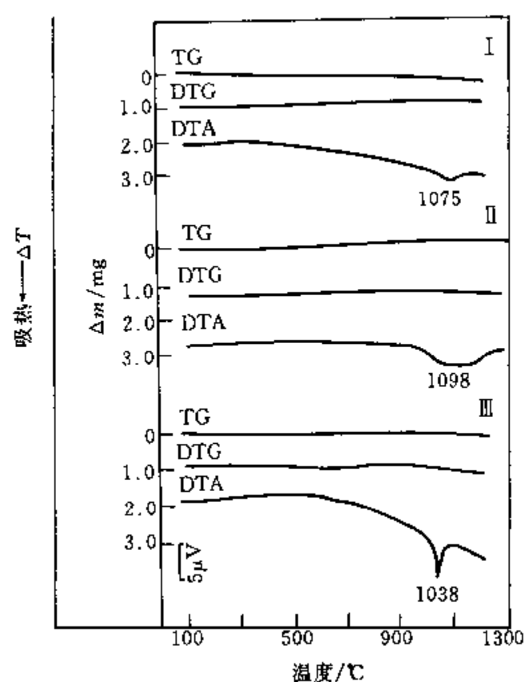


图 10-104　锂辉石，硬玉和霓石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称　Ⅰ．锂辉石，Spodumene，LiAl[Si_2O_6]，(Li_2O 8.07%，Al_2O_3 27.44%，SiO_2 64.49%)；Ⅱ．硬玉，Jadeite，NaAl[Si_2O_6]，(Na_2O 15.4%，Al_2O_3 25.2%，SiO_2 59.4%)；Ⅲ．霓石，Aegirine，NaFe^{3+}[Si_2O_6]，(Na_2O 13.4%，Fe_2O_3 34.6%，SiO_2 52.0%)

测试结果：

· 锂辉石　1075℃吸热效应，锂辉石发生多晶型转变。

· 硬玉　1098℃吸热效应，硬玉分解形成非晶质。

· 霓石　1038℃吸热效应，霓石分解。

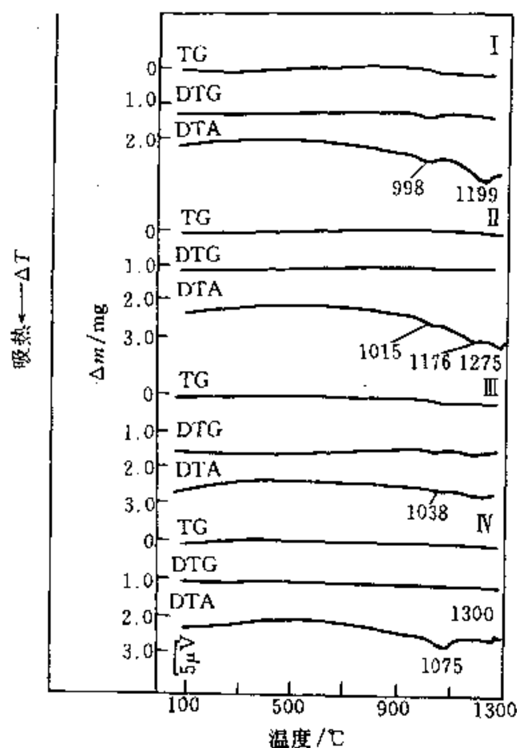


图 10-105 锂闪石、蓝闪石、直闪石和钠闪石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 锂闪石, Holmquistite, $Li_2(Mg,Fe^{2+})_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$; Ⅱ. 蓝闪石, Glaucophane, $Na_2(Mg,Fe^{2+})_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$; Ⅲ. 直闪石, Anthophyllite, $(Mg,Fe^{2+})_7[Si_8O_{22}](OH)_2$; Ⅳ. 钠闪石, Rebeckite, $Na_2(Fe^{2+},Mg)_3Fe_2^{3+}Si_8O_{22}(OH)_2$

测试结果:

· 锂闪石 998℃吸热效应,锂闪石脱出结构水,伴随失重;1199℃吸热效应,脱水的锂闪石晶格破坏,呈非晶质。

· 蓝闪石 1015℃吸热效应,蓝闪石脱出结构水,分解,生成镁铁矿($MgFe_2O_4$);1176℃吸热效应,进一步分解;1275℃吸热效应,物质熔化。

· 直闪石 1038℃吸热效应,直闪石脱出结构水,生成顽火辉石和方石英。

· 钠闪石 1075℃吸热效应,钠闪石脱出结构水,分解生成磁铁矿;1300℃放热效应,磁铁矿氧化成赤铁矿。

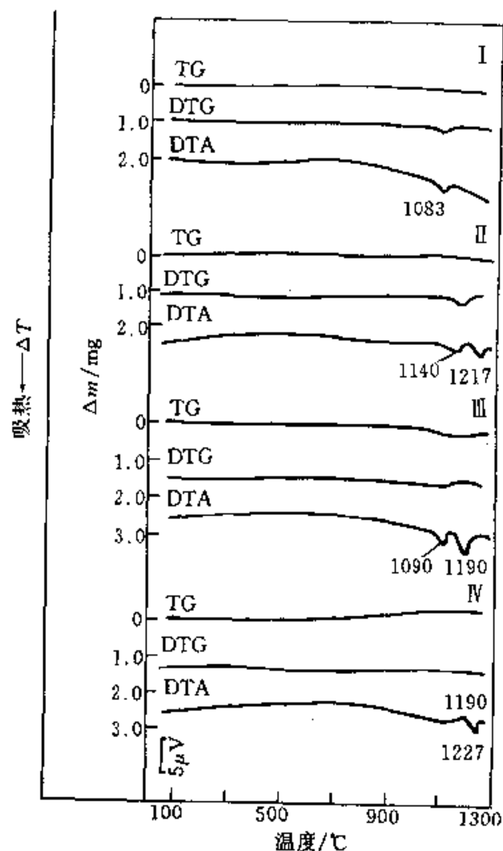


图 10-106 绿钙闪石、韭闪石、透闪石和铁闪石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 绿钙闪石, Hastingsite, $NaCa_2(Fe^{2+},Mg)_4Fe^{3+}[Si_6Al_2O_{22}](OH)_2$; Ⅱ. 韭闪石, Pargasite, $NaCa_2(Mg,Fe^{2+})_4,Al[Si_6Al_2O_{22}](OH)_2$; Ⅲ. 透闪石, Tremolite, $Ca_2(Mg,Fe^{2+})_5[Si_8O_{22}](OH)_2$; Ⅳ. 铁闪石, Grunerite, $(Fe^{2+}_{1\sim0.7},Mg_{0\sim0.3})_7[Si_8O_{22}](OH)_2$

测试结果:

· 绿钙闪石 1083℃吸热效应,绿钙闪石脱出结构水,伴随失重,生成普通辉石。

· 韭闪石 1140℃吸热效应,韭闪石脱出结构水,伴随失重,晶格破坏;1217℃吸热效应,重结晶形成深绿辉石。

· 透闪石 1090℃吸热效应,透闪石脱水,伴随失重,晶格破坏;1190℃吸热效应,脱水物质形成方英石、透辉石和顽火辉石。

· 铁闪石 1190℃放热效应,铁闪石分解和氧化,生成赤铁矿和方英石;1227℃吸热效应,生成镁铁矿和方英石。

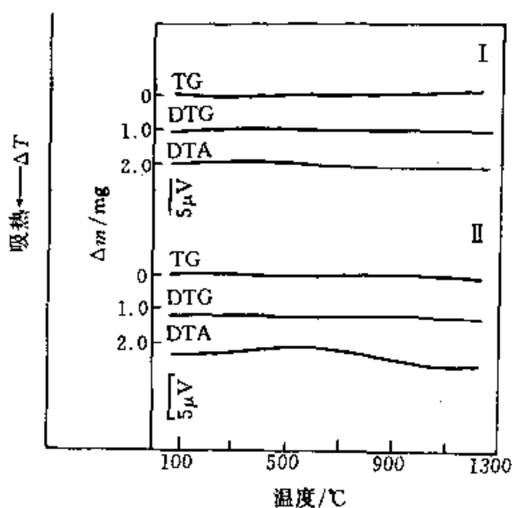


图 10-107 钙长石和钠长石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 钙长石, Anorthite, Ca[$Al_2Si_2O_8$]; Ⅱ. 钠长石, Albite, Na[$AlSi_3O_8$]

测试结果:

· 钙长石和钠长石从 20℃到 1200℃无任何热效应。

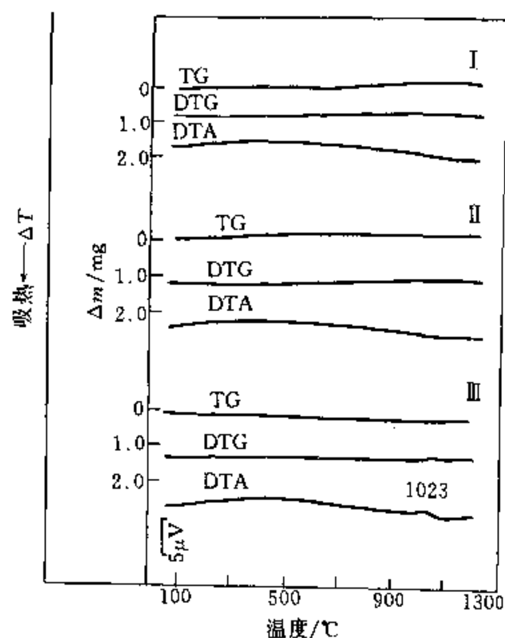
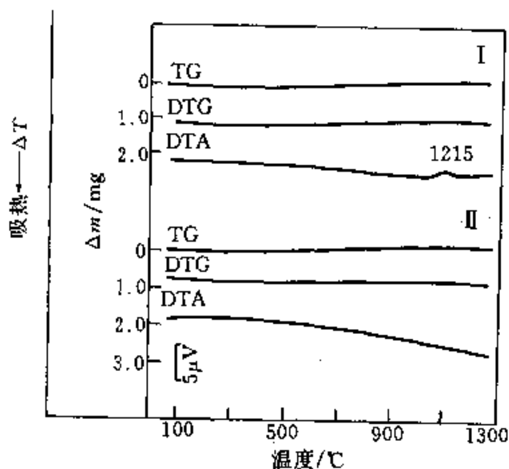


图 10-108 正长石、透长石和冰长石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 正长石, Orthoclase, K[$AlSi_3O_8$](K_2O 16.9%, Al_2O_3 18.4%, SiO_2 64.7%); Ⅱ. 透长石, Sanidine, K[$AlSi_3O_8$]; Ⅲ. 冰长石, Adularia, K[$AlSi_3O_8$]

测试结果:

· 正长石、透长石和冰长石从 20℃到 1200℃无任何热效应;冰长石在 1023℃放热效应,是由于混入杂质的氧化引起。



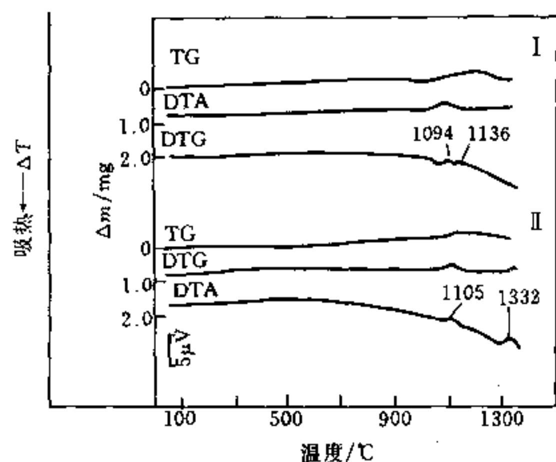
试样名称 Ⅰ. 透锂长石, Petalite, Li[$AlSi_4O_{10}$], (Li_2O 4.9%, Al_2O_3 16.7%, SiO_2 78.4%); Ⅱ. 白榴石, Leucite, K[$AlSi_2O_6$], (K_2O 21.58%, Al_2O_3 23.40%, SiO_2 55.02%)

测试结果:

· 透锂长石 1215℃放热效应,分解和生成锂辉石和方石英。

· 白榴石 从 20℃到 1200℃无任何热效应。

图 10-109 透锂长石和白榴石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]



试样名称　Ⅰ. 锰铝榴石，Spessartine，$Mn_3Al_2[Si_4O]_3$；Ⅱ. 铁铝榴石，Almandine，$Fe_3^{2+}Al_2[SiO_4]_3$

测试结果：

·锰铝榴石　1094℃放热效应，锰铝榴石氧化和分解，生成锰尖晶石，黑锰矿和方石英；1136℃放热效应，发生多晶型转变。

·铁铝榴石　1105℃放热效应，铁铝榴石分解和氧化，生成方石英、$MgFe^{3+}AlO_4$ 和 Fe_3O_4；1332℃放热效应，Fe_3O_4 变成 Fe_2O_3。

图 10-110　锰铝榴石和铁铝榴石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

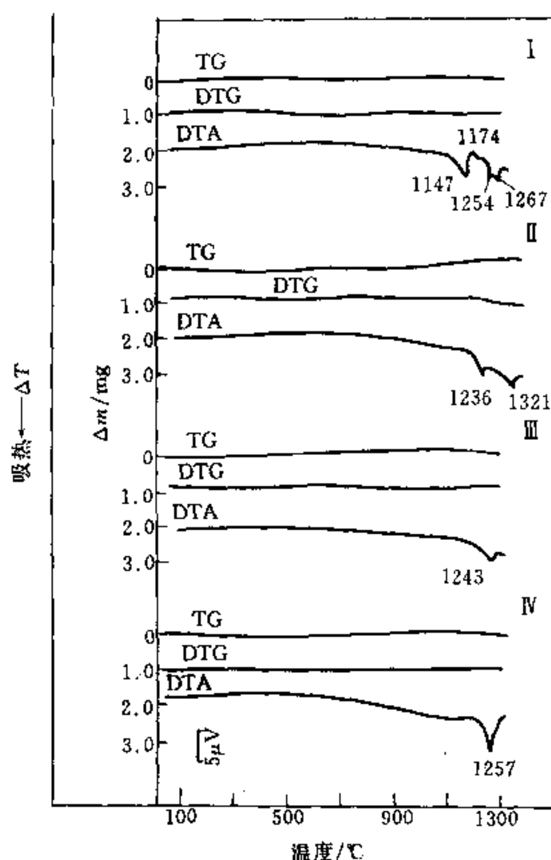


图 10-111　钙铝榴石、镁铝榴石、钙铬榴石和钙铁榴石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称　Ⅰ. 钙铝榴石，Grossular，$Ca_3Al_2[SiO_4]_3$；Ⅱ. 镁铝榴石，Pyrope，$Mg_3Al_2[SiO_4]_3$；Ⅲ. 钙铬榴石，Uvarovite，$Ca_3Cr_2^{3+}[SiO_4]_3$；Ⅳ. 钙铁榴石，Andradite，$Ca_3Fe_2^{3+}[SiO_4]_3$

测试结果：

·钙铝榴石　1147℃吸热效应，钙铝榴石分解；1174℃放热效应，分解，重结晶；1254℃和 1267℃吸热效应，分解产物熔化。

·镁铝榴石　1236℃吸热效应，镁铝榴石分解，生成镁橄榄石、镁尖晶石和方石英，Fe^{2+} 从 1100℃已开始氧化；1321℃吸热效应，镁橄榄石和方石英变成顽火辉石。

·钙铬榴石　1243℃吸热效应，钙铬榴石分解形成铬铁矿和非晶质。

·钙铁榴石　1257℃吸热效应，钙铁榴石变成$Ca(Fe,Al)_2SiO_6$ 和 $Ca_2Si_2O_6$。

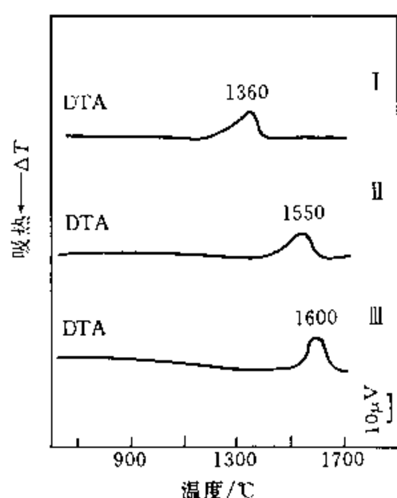


图 10-112 蓝晶石、红柱石和矽线石的 DTA 曲线[7]

试样名称 Ⅰ. 蓝晶石, Kyanit, $Al_2[SiO_4]O$, SiO_2 37.07%, Al_2O_3 62.93%); Ⅱ. 红柱石, Andalusite, $AlAl[SiO_4]O$; Ⅲ. 矽线石, Sillimanite, $Al[AlSiO_5]$, (Al_2O_3 62.93%, SiO_2 37.07%)

测试结果:

· 蓝晶石、红柱石和矽线石在高温下变成莫来石和方英石, 蓝晶石转变温度为1360℃, 红柱石为1550℃, 矽线石为1600℃。

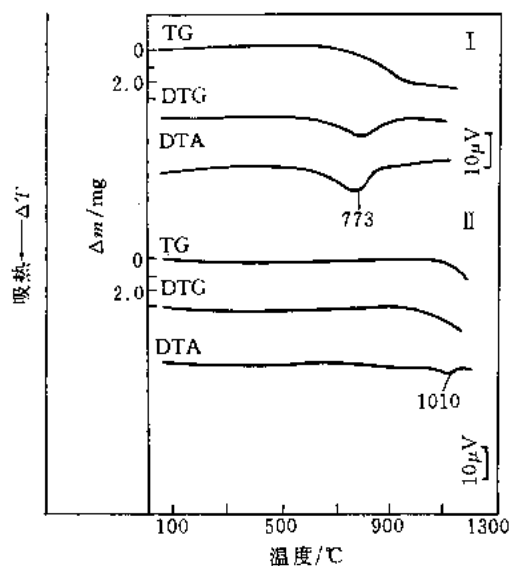


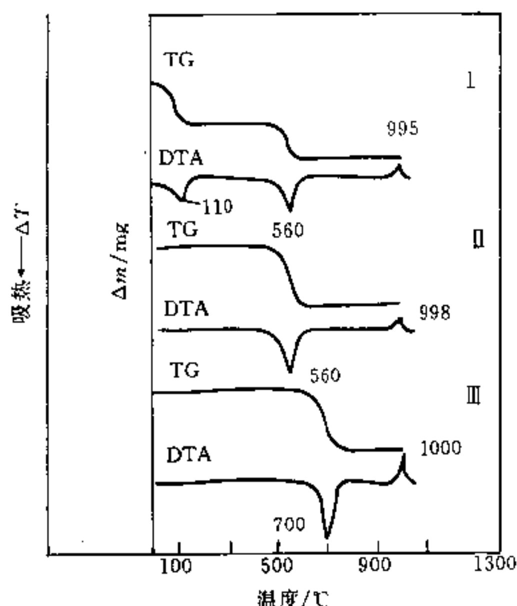
图 10-113 叶蜡石[7]和滑石的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ. 叶蜡石, Pyrophyllite, $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$, (Al_2O_3 28.3%, SiO_2 66.7%, H_2O 5.0%); Ⅱ. 滑石, Talc, $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, (MgO 31.72%, SiO_2 63.12%, H_2O 4.76%)

测试结果:

· 叶蜡石: 773℃吸热效应, 叶蜡石脱出结构水, 生成矽线石和石英。

· 滑石: 1010℃吸热效应, 滑石脱出结构水, 生成顽火辉石和石英。



试样名称 Ⅰ. 埃洛石, Halloysite, $Al_4(H_2O)_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, ($Al_2O_3$ 34.66%, SiO_2 40.85%, H_2O 24.49%); Ⅱ. 高岭石, Kaolinite, $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, (Al_2O_3 39.40%, SiO_2 46.55%, H_2O 13.96%); Ⅲ. 迪开石, Dickite, $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$

试样量 200mg

测试结果:

· 埃洛石 110℃吸热效应, 埃洛石脱出结晶水, 伴随失重, 形成变埃洛石; 560℃吸热效应, 变埃洛石脱出结构水, 结构破坏; 995℃放热效应, 脱水物质结晶成 γ-Al_2O_3 和石英。

· 高岭石 560℃吸热效应, 高岭石脱出结构水, 晶格破坏; 998℃放热效应, 脱水物质结晶成莫来石和方石英。

· 迪开石 700℃吸热效应, 迪开石脱出结构水, 晶格破坏; 1000℃放热效应, 脱水物质结晶成莫来石和方石英。

图 10-114 埃洛石、高岭石和迪开石的 DTA-TG 曲线

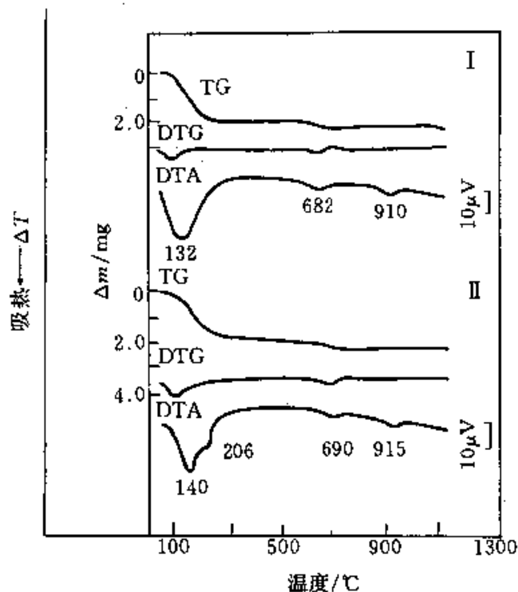


图 10-115 蒙脱石的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 蒙脱石，Montomorillonite，$(Na, Ca)_{0.33}(Al, Mg)_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$

测试结果：

・钠蒙脱石（Ⅰ） 132℃吸热效应，脱出层间水，伴随失重；682℃吸热效应，脱出结构水，伴随失重，晶格破不；910℃吸热效应，脱水物质重结晶。

・钙蒙脱石（Ⅱ） 140℃和206℃吸热效应，钙蒙脱石分阶段脱出层间水；690℃吸热效应，钙蒙脱石脱出结构水，晶粒破坏；915℃吸热效应，脱水物质转化成堇青石、顽火辉石和石英。

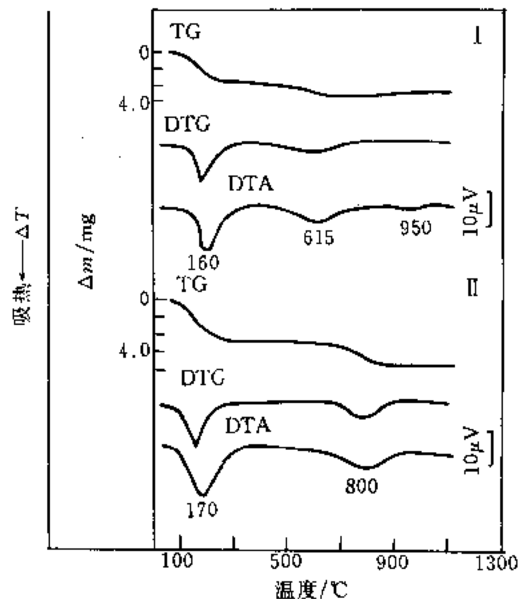


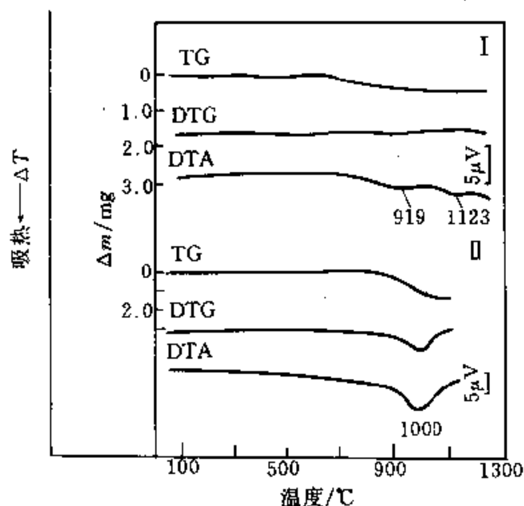
图 10-116 海绿石和皂石的 DTA-TG-DTG 曲线[7]

试样名称 Ⅰ. 海绿石，Glauconite，$K_{1-x}(Al, Fe)_2[Al_{1-x}, Si_{3+x}O_{10}](OH)_2$；Ⅱ. 皂石，Saponite，$Na_x(H_2O)_4\{Mg_2[Al_x, Si_{4-x}O_{10}](OH)_2\}$

测试结果：

・海绿石 160℃吸热效应，海绿石脱出吸附水；615℃吸热效应，海绿石脱出结构水，晶格破坏；950℃吸热效应，脱水物质重结晶。

・皂石 170℃吸热效应，皂石脱出层间水；800℃吸热效应，皂石脱出结构水。



试样名称 Ⅰ. 白云母，Muscovite，$KAl_2[AlSi_3)O_{10}](OH)_2$，（$K_2O$ 11.8%，Al_2O_3 38.5%，SiO_2 45.2%，H_2O 4.5%）；Ⅱ. 黑云母，Biotite，$K(Mg, Fe, Al)_{2-3}[(AlSi_3)O_{10}](OH)_2$

测试结果：

・白云母 919℃吸热效应，白云母脱出结构水，晶格破坏；1123℃吸热效应，脱水物质结晶为白榴石，γ-Al_2O_3 和尖晶石。

・黑云母 1000℃吸热效应，黑云母脱出结构水，晶格破坏。

图 10-117 白云母[2]和黑云母[7]的 DTA-TG-DTG 曲线

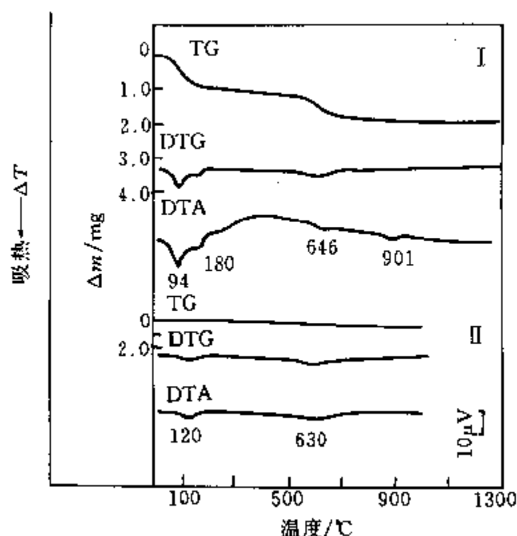


图 10-118 水黑云母[2]和水白云母[7]的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ. 水黑云母, Hydrobiotite; Ⅱ. 水白云母, Hydromuscovite

测试结果:

· 水黑云母 94℃和 180℃吸热效应, 水黑云母脱出层间水; 646℃吸热效应, 水黑云母脱出结构水, 晶格破坏; 901℃吸热效应, 脱水物质分解。

· 水白云母 120℃吸热效应, 水白云母脱出层间水; 630℃吸热效应, 水白云母脱出结构水, 晶格破坏。

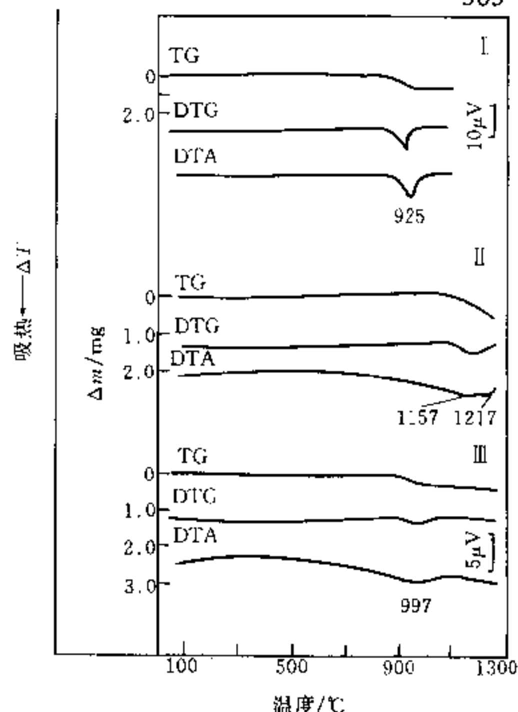


图 10-119 珍珠云母[7]、金云母[2]和钠云母[2]的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ. 珍珠云母, Margarite, $CaAl_2(Al_2Si_2)O_{10}(OH)_2$; Ⅱ. 金云母, Phlogopite, $KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$; Ⅲ. 钠云母, Paragonite, $NaAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$

测试结果:

· 珍珠云母 925℃吸热效应, 珍珠云母脱出结构水, 晶格破坏。

· 金云母 1157℃和 1217℃吸热效应, 金云母脱出结构水, 生成镁橄榄石(Mg_2SiO_4), 白榴石($KAlSi_2O_6$)和 MgO。

· 钠云母 997℃吸热效应, 钠云母脱出结构水, 生成钠长石($NaAlSi_3O_8$)和 Al_2O_3。

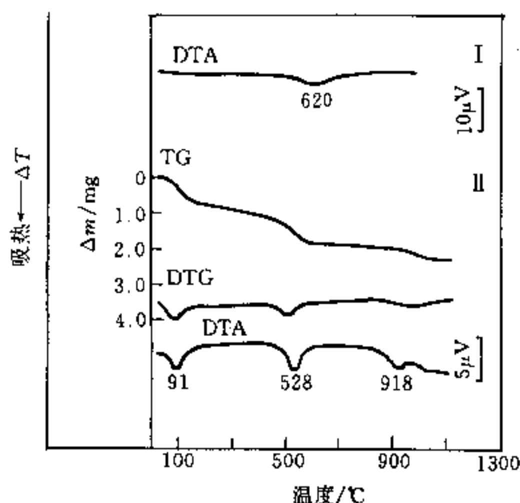


图 10-120 绢云母[7]和伊利石[2]的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ. 绢云母, Sericite; Ⅱ. 伊利石, Illite $K_{1-x}(H_2O)_xAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_{2-x}(H_2O)_x$

测试结果:

· 绢云母 620℃吸热效应, 绢云母脱出结构水, 晶格破坏。

· 伊利石 91℃吸热效应, 伊利石脱出层间水; 528℃吸热效应, 伊利石脱出部分结构水, 晶格破坏; 918℃吸热效应, 伊利石脱出另一部分结构水, 分解, 生成镁尖晶石, 莫来石等。

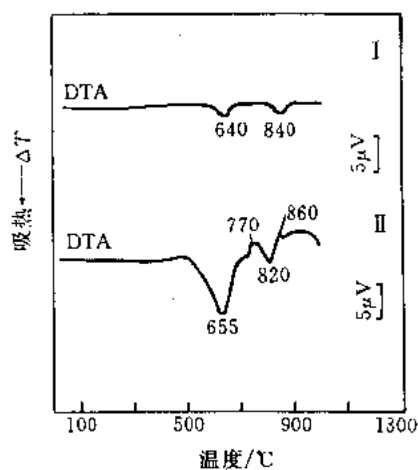


图 10-121　透绿泥石和铁绿泥石的 DTA 曲线[7]

试样名称　Ⅰ. 透绿泥石　Sheridanite $Mg_3(OH)|Al_3$

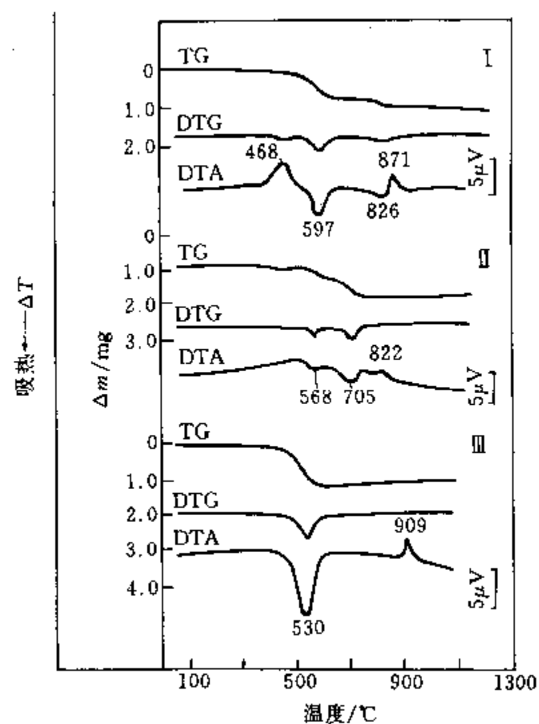


图 10-122　斜绿泥石、镍绿泥石和锂绿泥石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

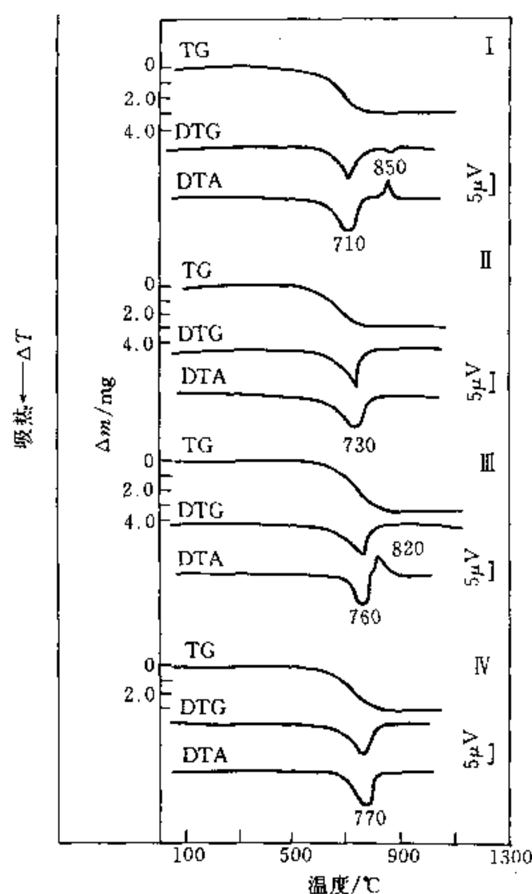


图 10-123　α-纤蛇纹石、β-纤蛇纹石、α-叶蛇纹石和 β-叶蛇纹石的 DTA-TG-DTG 曲线[7]

试样名称　Ⅰ. α-纤蛇纹石，α-Chrysotile，$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$，(MgO 43.0%，SiO_2 44.1%，H_2O 12.9%)；Ⅱ. β-纤蛇纹石，β-Chrysotile，$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$；Ⅲ. α-叶蛇纹石，α-Antigorite，$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$；Ⅳ. β-叶蛇纹石，β-Antigorite，$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$

测试结果：

· α-纤蛇纹石　710℃吸热效应，α-纤蛇纹石脱出结构水，晶格破坏；850℃放热效应，脱水物质生成镁橄榄石和非晶质的 $Mg_2Si_2O_6$。

· β-纤蛇纹石　730℃吸热效应，β-纤蛇纹石脱出结构水。

· α-叶蛇纹石：760℃吸热效应，α-叶蛇纹石脱出结构水，晶格破坏；820℃放热效应，脱水物质生成镁橄榄石(Mg_2SiO_4)和非晶质的 $Mg_2Si_2O_6$。

· β-叶蛇纹石：770℃吸热效应，β-叶蛇纹石脱出结构水。

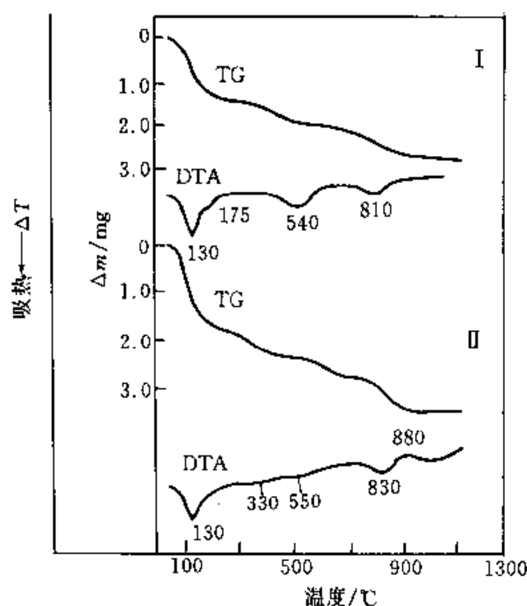


图 10-124 蛭石和海泡石的 DTA-TG 曲线

试样名称 Ⅰ. 蛭石，Vermiculite，$(Mg, Fe^{3+}, Al)_3(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$；Ⅱ. 海泡石，Sepiolite，$Mg_8(H_2O)_4[Si_6O_{15}]_2(OH)_4 \cdot 8H_2O$

测试结果：

· 蛭石 130℃，175℃和540℃吸热效应，蛭石分阶段脱出层间水；810℃吸热效应，蛭石脱出结构水，结构破坏；850℃以后，生成顽火辉石、Al_2O_3 等。

· 海泡石 130℃吸热效应，海泡石脱出沸石水；330℃和 550℃吸热效应，海泡石分阶段脱出结合水；830℃吸热效应，海泡石脱出结构水，晶格破坏；880℃放热效应，脱水物质生成顽火辉石和 SiO_2。

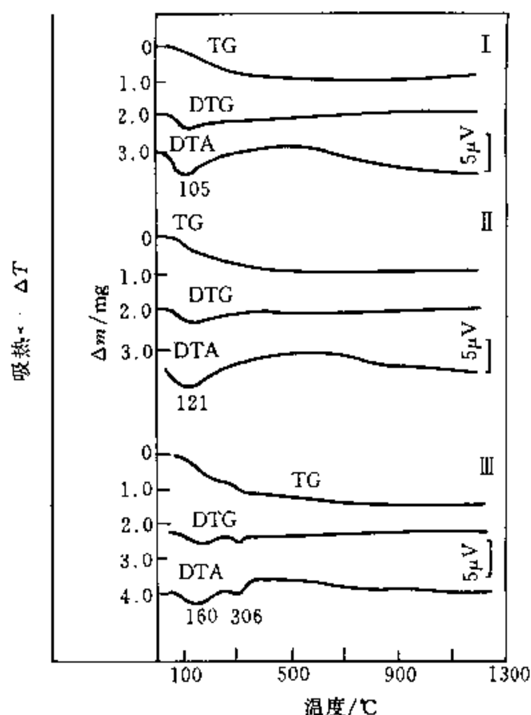


图 10-125 斜发沸石、丝光沸石和片沸石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 斜发沸石，Clinoptilolite，$(Na, K, Ca)_{2-3}[Al_3(Al, Si)_2Si_{13}O_{36}] \cdot 12H_2O$；Ⅱ. 丝光沸石，Mordenite，$Na_2Ca[AlSi_5O_{12}]_4 \cdot 12H_2O$；Ⅲ. 片沸石，Heulandite，$(Ca, Na_2)(Al_2Si_7O_{18}) \cdot 6H_2O$

测试结果：

· 斜发沸石 105℃吸热效应，斜发沸石脱出沸石水。

· 丝光沸石 121℃吸热效应，丝光沸石脱出沸石水。

· 片沸石 160℃和306℃吸热效应，片沸石分阶段脱出沸石水。

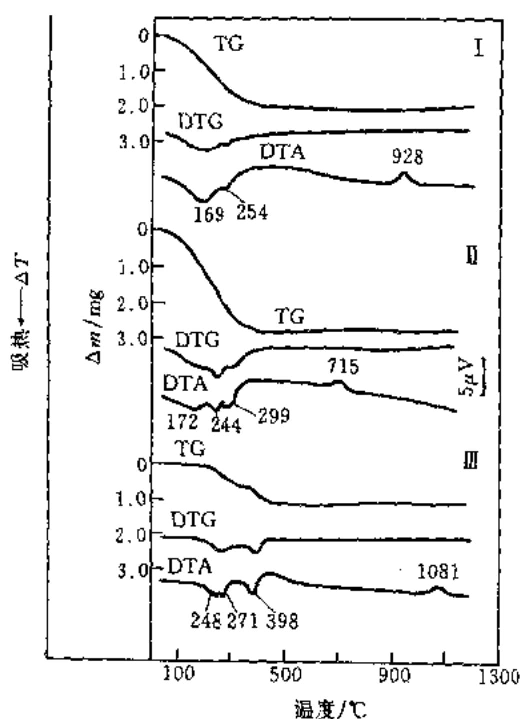


图 10-126 菱沸石、交沸石和钙沸石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 菱沸石，Chabazite，（Ca，Na_2）$[AlSi_2O_6]_2 \cdot 6H_2O$；Ⅱ. 交沸石，Harmotome，Ba $[AlSi_3O_8]_2 \cdot 6H_2O$；Ⅲ. 钙沸石，Scolecite，Ca $[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 3H_2O$（CaO 14.3%，$Al_2O_3$ 26.0%，SiO_2 45.9%，H_2O 13.8%）

测试结果：

· 菱沸石 169℃和254℃吸热效应，菱沸石分阶段脱出沸石水；928℃放热效应，晶格破坏形成非晶质。

· 交沸石 172℃，244℃和299℃吸热效应，交沸石分阶段脱出沸石水；715℃放热效应，脱水物质结晶生成钡长石。

· 钙沸石 248℃，271℃和398℃吸热效应，钙沸石分阶段脱出沸石水；1081℃放热效应，脱水物质结晶，生成钙长石。

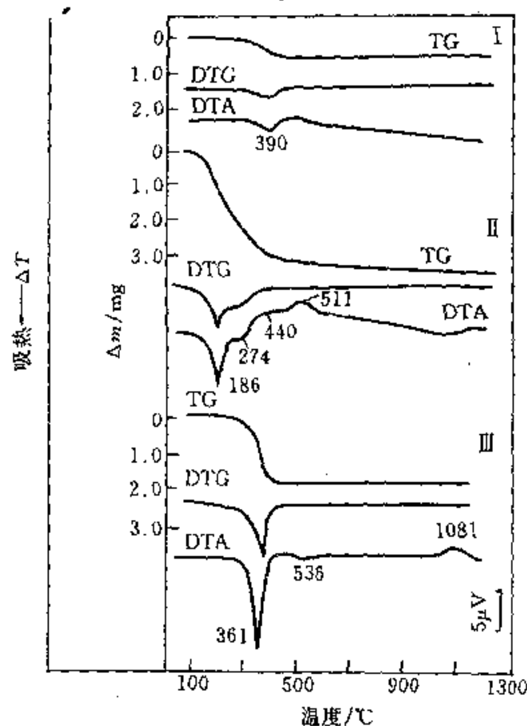


图 10-127 方沸石、辉沸石和钠沸石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ. 方沸石，Analcime，Na_2 $[AlSi_2O_6]_2 \cdot 2H_2O$，（$Na_2O$ 14.09%，Al_2O_3 23.20%，SiO_2 54.54%，H_2O 8.17%）；Ⅱ. 辉沸石，Stilbite，（Ca，Na_2，K_2）$[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 7H_2O$；Ⅲ. 钠沸石，Natrolite，$Na_2$ $[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$，（$Na_2O$ 16.3%，Al_2O_3 26.8%，SiO_2 47.4%，H_2O 9.5%）

测试结果：

· 方沸石 390℃吸热效应，方沸石脱出沸石水。

· 辉沸石 186℃和274℃吸热效应，辉沸石分阶段脱出沸石水；511℃放热效应，脱水物质晶格破坏，形成非晶质。

· 钠沸石 361℃吸热效应，钠沸石脱出沸石水；536℃吸热效应，生成变钠沸石（$Na_2Al_2Si_3O_{10}$）；1081℃放热效应，生成霞石（KNa_3 $[AlSiO_4]_4$ 其中的K，Na属类质同象物）。

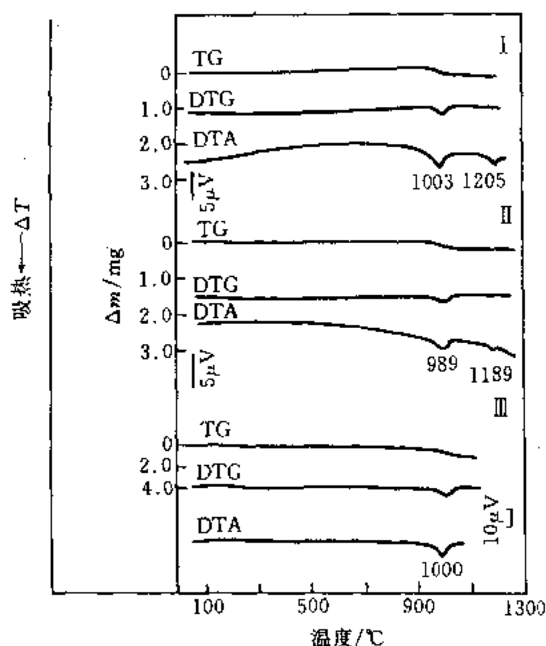


图 10-128 绿帘石[2]、红帘石[2]和黝帘石[7]的 DTA-TG-DTG 曲线

试样名称 Ⅰ.绿帘石，Epidote，$Ca_2FeAl_2[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$；Ⅱ.红帘石，Piemontite，$Ca_2Mn^{3+}Al_2[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$；Ⅲ.黝帘石，Zoisite，$Ca_2Al_3[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$

测试结果：

·绿帘石 1003℃吸热效应，绿帘石脱出结构水；1205℃吸热效应，脱水生成钙长石及 Ca，Fe 的硅酸盐。

·红帘石 989℃吸热效应，红帘石脱出结构水；1189℃吸热效应，脱水物质生成钙长石及 Ca，Mn 的硅酸盐。

·黝帘石 1000℃吸热效应，黝帘石脱出结构水生成钙长石。

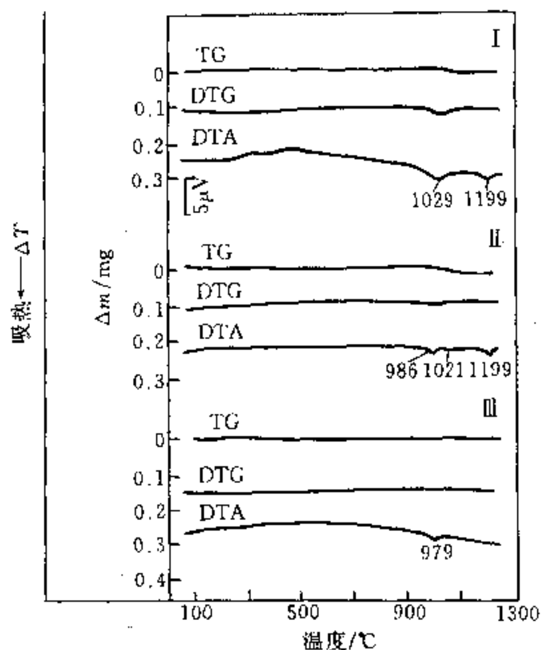


图 10-129 斜黝帘石、钒帘石和褐帘石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ.斜黝帘石，Clinozoisite，$Ca_2AlAl_2[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$，（CaO 24.6%，$Al_2O_3$ 33.9%，SiO_2 39.5%，H_2O 2%）；Ⅱ.钒帘石，Mukhinite，$Ca_2Al_2V[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$；Ⅲ.褐帘石，Allanite，$(Ca, Mn, Ce, La, Y, Th)_2(Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti)(Al, Fe)_2[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$

测试结果：

·斜黝帘石 1029℃吸热效应，斜黝帘石脱出结构水，伴随失重；1199℃吸热效应，生成钙铝榴石和钙长石。

·钒帘石 986℃和 1021℃吸热效应，钒帘石脱出结构水；1199℃吸热效应，脱出生成钙长石、钙钒榴石和 SiO_2。

·褐帘石 979℃吸热效应，褐帘石脱出结构水、分解生成方铈矿和其它硅酸盐。

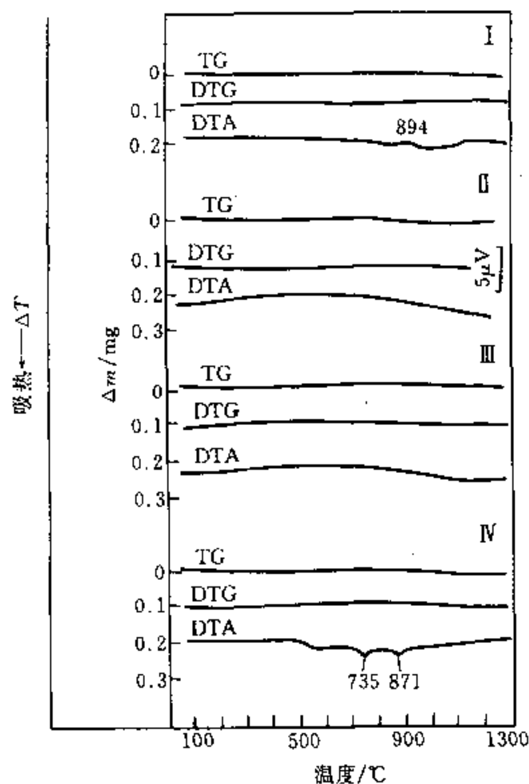


图 10-130 钍石、锆石、硅锌矿和硅铋矿的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ.钍石，Thorite，Th［SiO_4］，（ThO_2 81.5%，SiO_2 18.5%）；Ⅱ.锆石，Zircon，Zr［SiO_4］，（ZrO_2 67.1%，SiO_2 32.9%）；Ⅲ.硅锌矿，Willemite，Zn_2［SiO_4］，（ZnO 73.0%，SiO_2 27.0%）；Ⅳ.硅铋矿，Eulytite，Bi_4［SiO_4］$_3$，（BiO 80.91%，SiO_2 19.08%）

测试结果：

·钍石 894℃放热效应，钍石分解生成 ThO_2 和 SiO_2。

·锆石 从 20℃到 1200℃锆石无任何热效应。

·硅锌矿 从 20℃到 1300℃硅锌矿无产生任何热效应。

·硅铋矿 735℃吸热效应，硅铋矿发生多晶型转变；871℃吸热效应，硅铋矿转变成另一晶型。

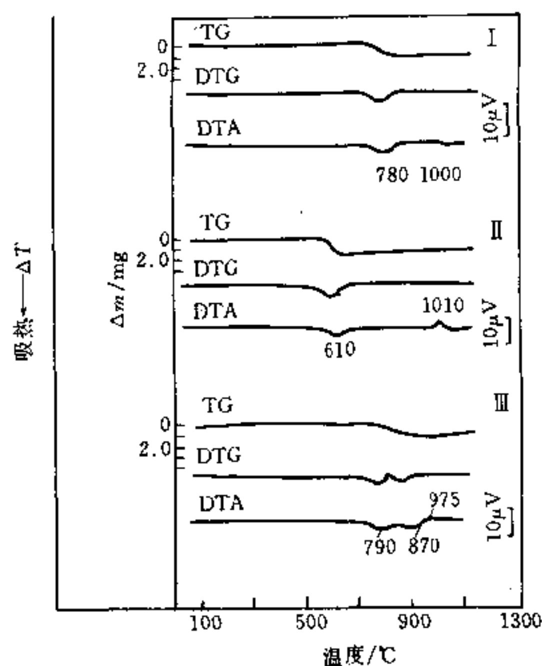


图 10-131 针钠钙石、富硅高岭石和葡萄石的 DTA-TG-DTG 曲线[7]

试样名称 Ⅰ.针钠钙石，Pectolite，$NaCa_2$［Si_3O_8(OH)］；Ⅱ.富硅高岭石，Anauxite，$Al_2Si_3O_7$(OH)$_4$；Ⅲ.葡萄石，Prehnite，$Ca_2Al_2Si_3O_{10}$(OH)$_2$（CaO 27.16%，Al_2O_3 24.78%，SiO_2 43.69%，H_2O 4.37%）

测试结果：

·针钠钙石 780℃吸热效应，针钠钙石脱出结构水；1000℃吸热效应，脱水物质熔化。

·富硅高岭石 610℃吸热效应，富硅高岭石脱出结晶水；1010℃放热效应，脱水物质的晶格重新排列。

·葡萄石 790℃吸热效应，1mol 葡萄石脱出 1/2mol 的结晶水；870℃吸热效应，1mol 葡萄石脱出 1/2mol 的结构水；975℃放热效应，脱水物质结晶，生成钙长石和硅灰石。

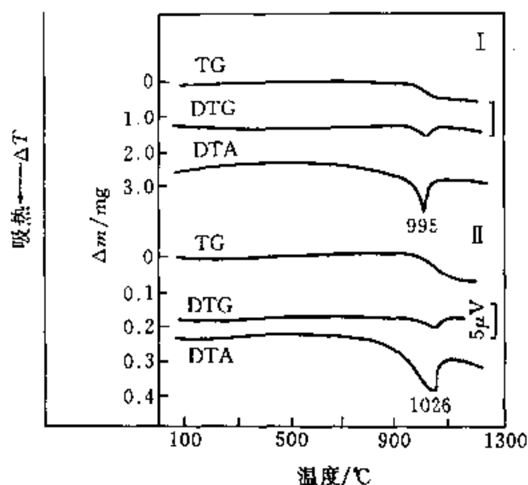


图 10-132 锂电气石和镁电气石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

试样名称 Ⅰ.锂电气石，Elbaite，$NaLiAl_2Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH)_4$；Ⅱ.镁电气石，Dravite，$NaMg_3Al_6[Si_6O_{18}][BO_3]_3(OH)_4$

测试结果：

·锂电气石 995℃吸热效应，锂电气石脱出结构水。

·镁电气石 1026℃吸热效应，镁电气石脱出结构水。

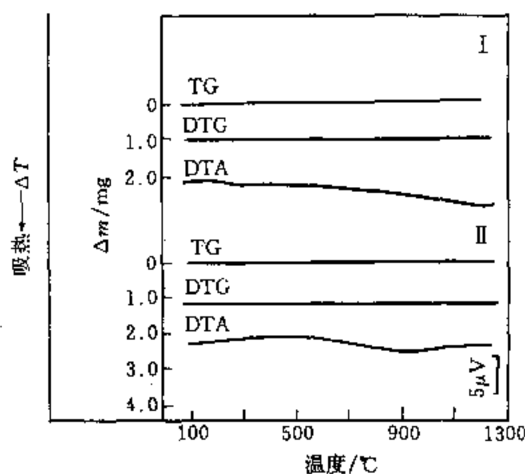


图 10-133 黄玉和黝方石的 DTA-TG-DTG 曲线[2]

样品名称 Ⅰ.黄玉，Topaz，$Al_2[SiO_4](F, OH)_2$；Ⅱ.黝方石，Nosean，$Na_8[AlSiO_4]_6[SO_4]$

测试结果：

·从 20℃到 1200℃黄玉和黝方石无任何热效应。

参 考 文 献

1 Werner S K. Differential Thermal Analysis Application and Results in Mineralogy. Berlin: Spring-Verlag, 1974
2 陈国玺，张月明等．矿物热分析粉晶分析相变图谱手册．成都：四川科学技术出版社，1989
3 戴安邦，沈孟长编．元素周期表．上海：上海科学技术出版社，1981
4 俞志明等编．中国化工商品大全（上、下）．北京：中国物资出版社，1992
5 樱井良文，小泉光惠等编，陈俊彦，王余君译．新型陶瓷材料及其应用．北京建筑工业出版社，1983
6 Blazek A. Thermal Analysis. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1973
7 Todor D N. Thermal Analysis of Minerals. Kent: Abacus Press, 1976
8 谢先德，郑绵平，刘来保等．硼酸盐矿物．北京：科学出版社，1965
9 王濮等编著．系统矿物学（上、中、下）．北京：地质出版社，1982
10 印永嘉主编．大学化学手册．济南：山东科学技术出版社，1985
11 林传仙，白正华，张哲儒编著．矿物及有关化合物热力学数据手册．北京：科学出版社，1985
12 刘振海，畠山立子主编．分析化学手册 第六分册 热分析．北京：化学工业出版社，1994

第十一章　含能材料的热分析曲线

一般而言，含能材料是一些在通常条件下处于亚稳态的物质。由热分析可正确评估它们的热学性质和潜在的危险性。

本章共收录100余种试样190余条的热分析曲线，共95幅图。

使用北京光学仪器厂产LCT型热分析仪的实验条件如下：微量型铂铑10-铂支持器；试样量通常在（2~3）mg；升温速率10℃·min^{-1}；差热量程±25μV；TG量程10mg；测温量程10mV；记录纸速率4mm·min^{-1}；铂坩埚（φ5mm×3mm，敞口）；参比端空坩埚。

用岛津DSC-50型热分析仪的测试条件：试样量1.0mg左右；升温速率10℃·min^{-1}；氮气气氛（纯度99.99%以上），流速20ml·min^{-1}；铂坩埚（φ5mm×3mm）。上述仪器均用KNO_3、In和$KClO_4$等做了温度标定。

取自G. Krien博士的数据是用瑞士Mettler公司的热分析仪（Ⅱ型）测得的。升温速率6℃·min^{-1}；差热量程±100μV；铂铑-铂热电偶，量程2mV；铝坩埚，敞口；参比物α-Al_2O_3；动态干燥空气，流速约97ml·min^{-1}（5.8L·h^{-1}）。

为节省篇幅，凡与上述相同的实验条件，原则上不再重述。

第一节　单质炸药的热分析曲线

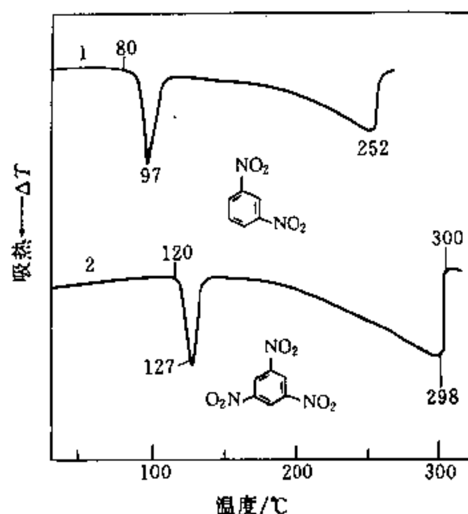


图11-1　硝基苯在动态空气中的DTA曲线[1,2]

试样名称　1—1,3-二硝基苯，1,3-Dinitrobenzene（1,3-DNB）；2—1,3,5-三硝基苯，1,3,5-Trinitrobenzene（1,3,5-TNB）

试样量　1—22.68mg；2—19.15mg

测试结果：

· 熔融和气化过程的特征温度如下表：

试样号	熔化峰			气化峰
	T_i/K	T_e/K	T_p/K	T_p/K
1	353	363	370	525
2	393	395	400	571

· 与 DTA 联用的 TG 曲线上的 T_i 如下：1—388K；2—423K。

[备注]

· 热性质：

试样号	T_m/K	T_b/K	T_d/K
1	363[1]；364[3]	564[1]；576[3]	548[1]
2	395.7[2]；394.4[4]	623[2]	505[2]

· 2 在 120℃、12h α 1.2%[4]。

· 构造异构体

名　　称	T_m/K	T_b/K
1,2-二硝基苯	391[3]；390.1[1]	592[3]
1,4-二硝基苯	445[3]；447[5]；446.7[1]	582[3]；572 (104kPa)[5]
1,2,4-三硝基苯	335[3]	
1,2,3-三硝基苯	400.7[3]	

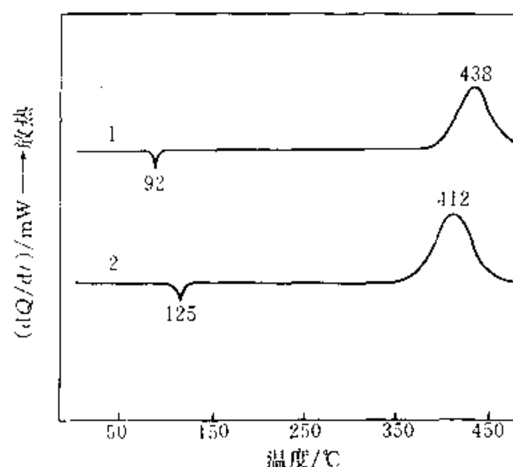


图 11-2　硝基苯在静态空气耐压密封坩埚中的 DSC 曲线❶

试样名称、结构式　分别同图 11-1 中的 1 和 2

试样量　约 1mg；DSC 量程　约 42mJ·s⁻¹ (10m Cal·s⁻¹)；升温速率　10℃·min⁻¹；记录纸速率　20mm·min⁻¹；坩埚　耐压不锈钢密封坩埚；参比物　α-Al_2O_3；仪器　CDR-1 型差动热分析仪（上海天平仪器厂）

测试结果：

· 熔融峰 T_p　1—365K，2—398K。

· 分解峰 T_p　1—711K，2—685K。

❶ 根据文献 [6] 重绘。该图及后面根据文献 [6] 重绘的图，图中横坐标分度均是根据估读值补加的。分解始点温度则引自：化学通报，1987；(12)：30。1 和 2 分解始点温度分别是 371℃和 348℃。

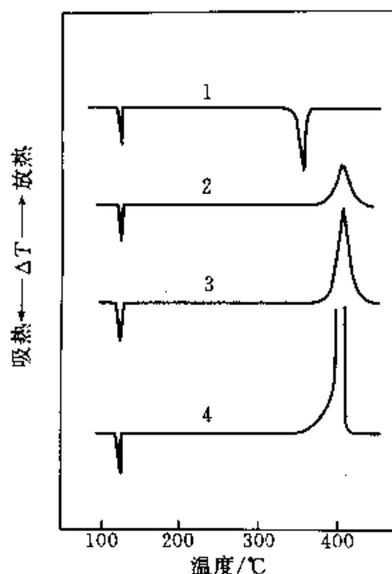


图 11-3 1,3,5-三硝基苯在不同氮气氛压力下的 DTA 曲线[7]

试样名称、结构式同图 11-1 中的 2

试样量 5mg；升温速率 10℃·min^{-1}；气氛压力（表压力） 1—0Pa；2—0.49MPa；3—0.98MPa；4—4.9MPa；坩埚 盖上开有针孔的密封铝坩埚（ϕ5mm×2.5mm）；仪器 理学 R-Ⅰ型高压差热分析仪

测试结果：

· 吸热峰为熔融过程，熔点（122～123）℃。

· 400℃左右的峰为分解放热峰。当压力（表压力）超过 69kPa 时，可观察到分解放热峰。以放热峰前缘 45°的切线与基线延长线交点的温度表示的分解起始温度 T_i^* ❶ 652K。压力增大，放热峰面积增大，但分解峰的 T_p 与压力关系不大，约为 680K。

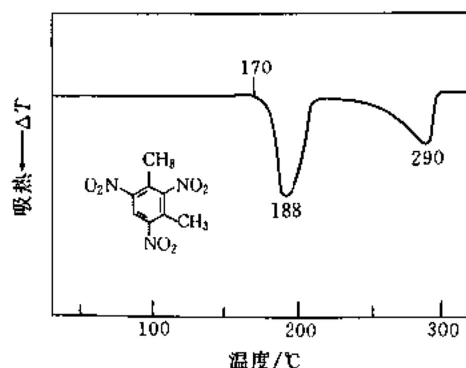


图 11-4 三硝基间二甲苯在动态空气中的 DTA 曲线[8]

试样名称 2,4,6-三硝基间二甲苯，2,4,6-Trinitrom-xylene（TNX）

试样量 28.81mg

测试结果：

· 熔融峰 T_i 443K；T_e 456K；T_p 461K。

· 气化峰 T_p 563K。

· 与 DTA 联用的 TG 失重 T_i 408K。

［备注］

· 热性质 T_m 456K[8]，（451～453）K[9]。

· 热安定性 80℃48h，α 0.035%[9]。

· 用软质不锈钢耐压密封坩埚（岛津 DSC-20 仪；试样量（1～3）mg；升温速率 10℃·min^{-1}；动态 N_2 气氛）测得分解放热峰 T_i ❷ 581K，T_p 616K，ΔH 642kJ·mol^{-1}[10]。

---

❶ 下述 T_i^* 的意义与此相同。

❷ 按文献［11］应是 T_e。

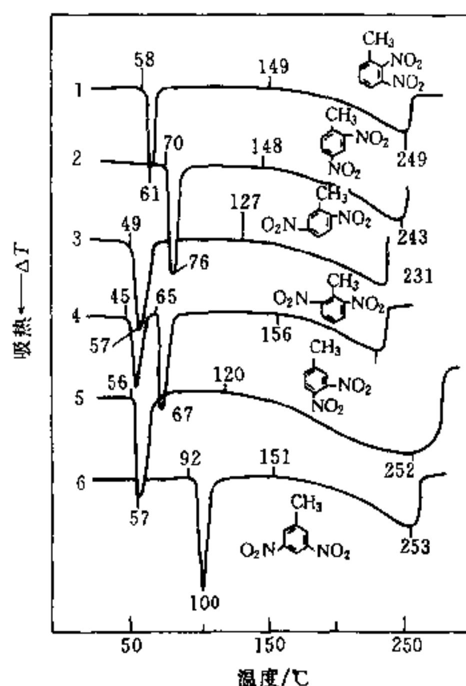


图 11-5 二硝基甲苯在动态空气中的 DTA 曲线[12]

试样名称 1—2,3-二硝基甲苯，2,3-Dinitrotoluene (2,3-DNT)；2—2,4-二硝基甲苯，2,4-Dinitrotoluene (2,4-DNT)；3—2,5-二硝基甲苯，2,5-Dinitrotoluene (2,5-DNT)；4—2,6-二硝基甲苯，2,6-Dinitrotoluene (2,6-DNT)；5—3,4-二硝基甲苯，3,4-Dinitrotoluene (3,4-DNT)，6—3,5-二硝基甲苯，3,5-Dinitrotoluene (3,5-DNT)

试样量 1—13.58mg；2—22.62mg；3—13.73mg；4—16.29mg；5—25.01mg；6—21.40mg

测试结果：

· 试样 4 的晶型转变温度 T_i 318K；T_p 329K。

· 熔融过程和汽化过程如下表：

试样号	熔化峰			气化峰	
	T_i/K	T_e/K	T_p/K	T_i/K	T_p/K
1	331	333	334	422	522
2	343	347	349	421	516
3	322	326	330	400	504
4	338	339	340	429	500
5	329		330	393	525
6	365	368	373	424	526

· 与DTA联用的 TG 失重 T_i 1—379K；2—363K；3—383K；4—363K；5—393K；6—383K。

[备注]

· 热性质

试样号	T_m/K	T_b/K	T_d/K
1	332.7[12]；336[13]	592[13]	578[13]
2	343.7[12]；344[13]	577[13]；593[12]	563[13]；435[12]
3	323.7[12]；325.7[13]	575[13]	582[13]
4	321(γ 型)[12]；338.5(β 型)[12]	563[13]；558[12]	580[13]
5	332.7[12]；333[13]	606[13]	584[13]
6	366[12]；364[13]	588[12]；589[13]	607[13]

· 试样 4 的晶型转变温度 T_a 321K。

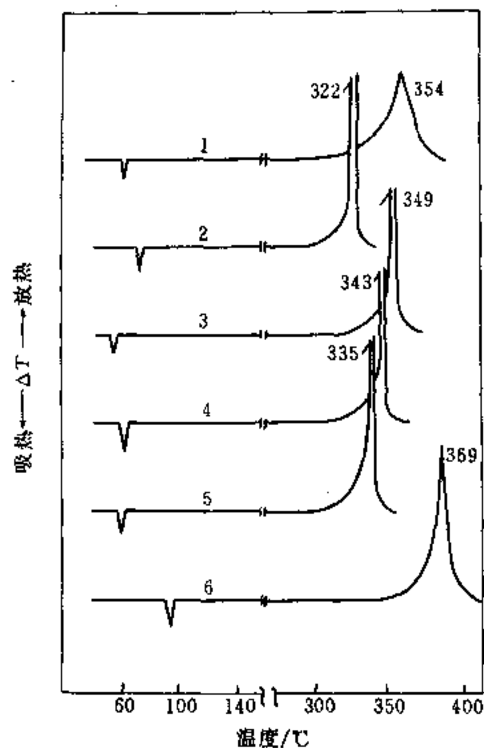


图 11-6 二硝基甲苯在 4.9MPa 表压力的氮气气氛中的 DTA 曲线[14]

试样名称、结构式 同图 11-5

试样量 5mg；升温速率 10℃·min^{-1}；坩埚、仪器 同图 11-3

测试结果：

· 吸热峰为熔融过程。

· 分解放热峰的温度如下表：

试样号	T_i^*/K	T_p/K	试样号	T_i^*/K	T_p/K
1	578	627	4	580	616
2	563	595	5	584	608
3	582	522	6	607	642

[备注]

· 当实验条件与图11-2相同时，由 5 种二硝基甲苯测得的熔融峰和分解峰的 T_p 如下表[6]：

试 样	熔 融 峰	分 解 峰	
	T_p/K	T_i/K	T_p/K
2,3-DNT	334	496	631
2,4-DNT	346	448	586
2,6-DNT	334 (?)	563	630
3,4-DNT	333	485	614
3,5-DNT	367	555	652

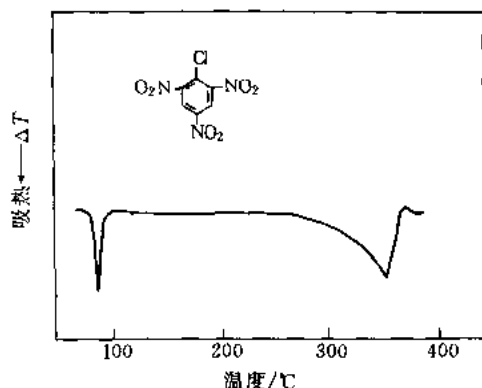


图 11-7 2,4,6-三硝基氯苯在静态空气中的 DTA 曲线[15]

试样名称 2,4,6-三硝基氯苯，2,4,6-Trinitrochlorobenzene (TNCB), Picryl Chloride

试样量 5mg; 升温速率 10℃·min^{-1}; 坩埚、仪器同图 11-3

测试结果:

· 约80℃熔融；约自 220℃出现气化与分解的综合热效应峰，T_p 约 623K。

[备注]

· 热性质 T_m 355.7K[16]，(354.7～356)K[17]，358K[18]；凝固点 356K[19]；T_b 626K[15]。

· 在 490kPa 的 He 气氛中，在 (320～400)℃可观察到放热分解峰[15]。

· 2,4,5-三硝基氯苯的 T_m 为 389K[16]。

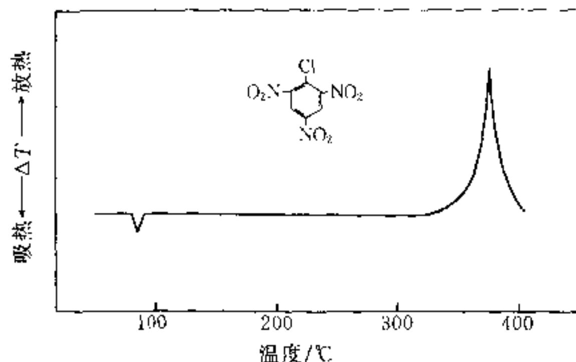


图 11-8 2,4,6-三硝基氯苯在 4.9MPa 表压力的氦气氛中的 DTA 曲线[18]

试样名称 同图 11-7

试样量 5mg; 升温速率 10℃·min^{-1}; 坩埚、仪器同图 11-3

测试结果:

· 吸热峰为熔融过程，T_i 约 350K，T_p 约 354K。

· 放热峰为分解过程，T_i 约 601K，T_p 约 644K。

[备注]

在 1.96MPa 表压力的 O_2 气氛中，比在相同压力的 He 气氛中分解得快，且不呈单峰[15]。

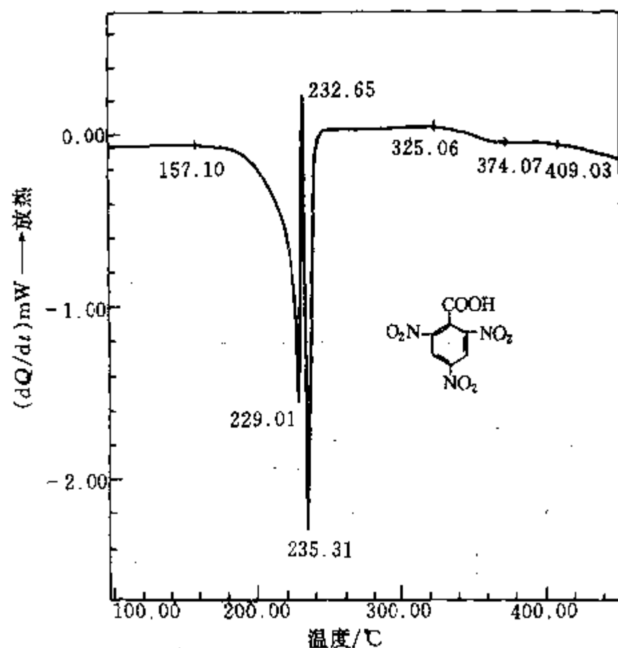


图 11-9 2,4,6-三硝基苯甲酸在动态氮气中的 DSC 曲线

试样名称 2,4,6-三硝基苯甲酸；2,4,6-Trinitrobenzoic Acid

试样量 0.736mg; 仪器 岛津 DSC-50 仪

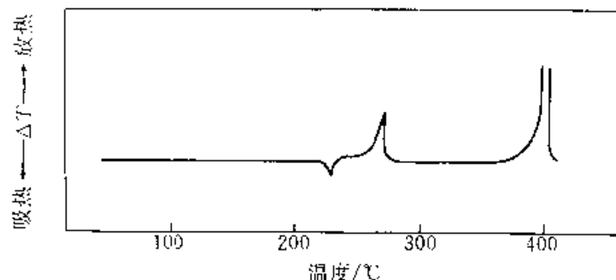
测试结果:

· 熔融峰 (同时分解) T_i 430.25K，T_e 493.20K，T_{p1} 502.16K，T_{p2} 505.80K，T_{p3} 508.46K。

[备注]

· 热性质 T_m 501K (同时分解)[22]，501.9K[18]；T_d 493K[22]。

· 在动态空气中 (5.8L·h^{-1})，6℃·min^{-1}，试样量 37.77mg，DTA-TG 结果：150℃开始失重；熔融吸热过程至约 208℃即转入快速分解放热过程，热平衡点温度约 208℃。



试样名称　同图 11-10

试样量　5mg；升温速率　10℃·min⁻¹；坩埚、仪器同图 11-3

图 11-10　2,4,6-三硝基苯甲酸在 4.9MPa 表压力的氮气气氛中的 DTA 曲线[18]

测试结果：

· 220℃左右的吸热峰是熔融峰，与此同时发生脱羧反应。

· 试样熔融后，转变为急剧的放热反应，形成放热峰。

· 脱羧反应生成三硝基苯（TNB），并在 400℃左右剧烈放热分解。

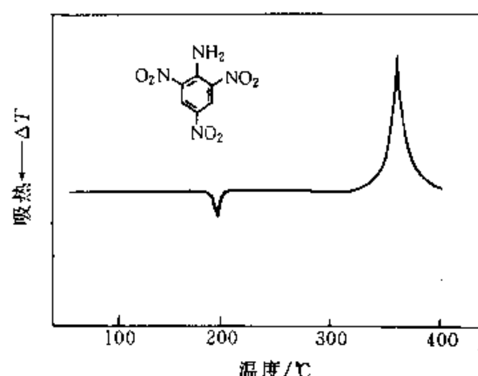


图 11-11　2,4,6-三硝基苯胺在 4.9MPa[13]表压力的氮气气氛中的 DTA 曲线

试样名称　2,4,6-三硝基苯胺，2,4,6-Trinitroaniline，Picryl Amine

试样量　5mg；升温速率　10℃·min⁻¹；坩埚、仪器同图 11-3

测试结果：

· 熔融峰　T_p 约 464K。

· 分解峰　T_i 约 597K，T_p 约 633K。

［备注］

· 热性质　T_m 463K[20]，T_d 533K[20]，外推法得到的 T_b 663K[21]。

· 在动态空气中（5.8L·h⁻¹），升温速率 6℃·min⁻¹，试样量 40.43mg 条件下[20]，DTA 曲线上的熔融峰 T_e 约 463K，T_p 约 468K；分解峰 T_i 563K，T_p 593K。

· 在 1.96MPa（表压力）的 O_2 气氛中，较相同压力的 He 气氛中分解峰的 T_i 提前约 50℃[15]。

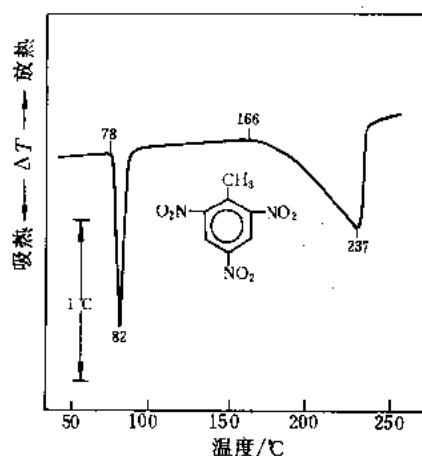


图 11-12　α-三硝基甲苯在静态空气中的 DTA 曲线

试样名称　α-三硝基甲苯，2,4,6-Trinitrotoluene（TNT；α-TNT）；试样来源　实验室精制品

试样量　3.0mg；升温速率　10℃·min⁻¹；差热量程 ±50μV；记录纸速率　4mm·min⁻¹；仪器　LCT 仪

测试结果：

· 熔融峰　T_i 351K；T_e 354K；T_p 355K。

· 气化峰　T_i 439K；T_e 463K；T_p 510K。

［备注］

· 热性质　T_m 354K[23]，354.1K[24]；T_b 611K[25]，618K[23]；T_d 523K[23]；热失重 T_i 423K[23]。

· 热安定性[24]　100℃ 48hα 0.04%；120℃ 48hα 0.65%。

· 在如下条件作逸出气检测[26]：试样量 100mg、升温速率 10℃·min⁻¹、载气和参考气 He 气、检测器热导池。所测结果是：约 200℃开始气化，270℃开始分解；用冷凝法除去气化出的 TNT 后，气体产物峰的 T_i 为 543K，T_p 568K；由同时联用的 DTA 得到的放热峰的 T_i 为 560K，T_p 572K。

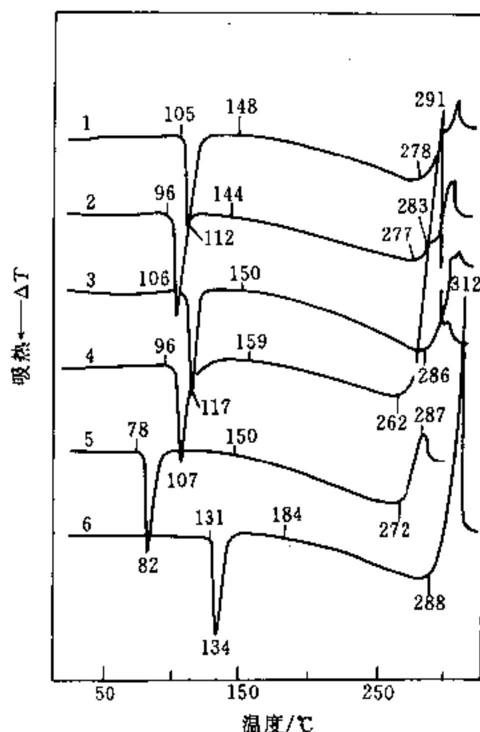
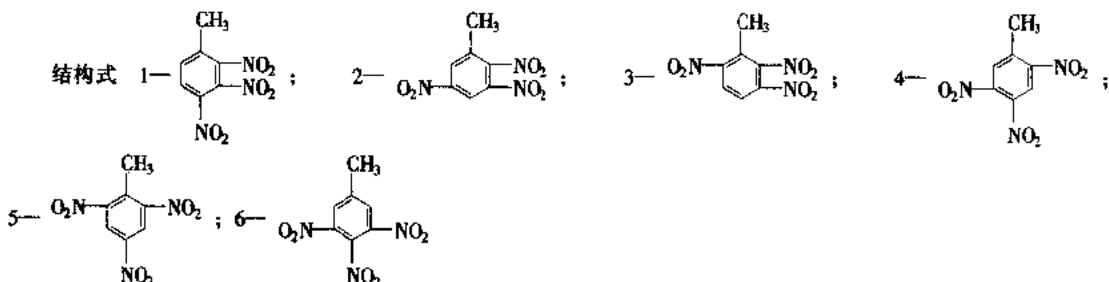


图 11-13 三硝基甲苯在动态空气中的 DTA 曲线[27]

试样名称 1—2,3,4-三硝基甲苯，2,3,4-Trinitrotoluene；2—2,3,5-三硝基甲苯，2,3,5-Trinitrotoluene；3—2,3,6-三硝基甲苯，2,3,6-Trinitrotoluene；4—2,4,5-三硝基甲苯，2,4,5-Trinitrotoluene；5—2,4,6-三硝基甲苯，2,4,6-Trinitrotoluene（α-TNT；TNT)；6—3,4,5-三硝基甲苯，3,4,5-Trinitrotoluene

结构式



试样量 1—23.28mg；2—18.82mg；3—27.04mg；4—21.06mg；5—20.57mg；6—16.99mg

测试结果：

· 熔融过程和汽化过程如下表：

试样号	熔化峰			气化峰
	T_i/K	T_e/K	T_p/K	T_i/K
1	378	383	385	421
2	369	373	375	417
3	379	381	390	423
4	369	373	380	432
5	351	353	355	423
6	404	405	507	457

[备注]

· 热性质如下表所示●。

● 表中T_b为近似值，5 号试样的热性质见图 11-12 注。T_b、失重 T_i 和 T_d 引自 [27]。在耐压密封坩埚中测定[6]，分解峰温度如下：2—T_i 553K，T_p 621K；3—T_i 511K，T_p 610K；4—T_i 483K，T_p 572K；5—T_i 527K，T_p 595K；6—T_i 507K，T_p 594.7K。

试样号	T_m/K	T_b/K	失重 T_i/K	T_d/K
1	385[27]	563～583（爆炸）	421	555
2	370[27]；370.7[28]	606～610（爆炸）	417	556
3	384[27]；381[27]	600～608（爆炸）	397	553
4	377[27]	561～566（爆炸）	419	535
6	405[27]；410.7[28]	578～591（爆炸）	429	561

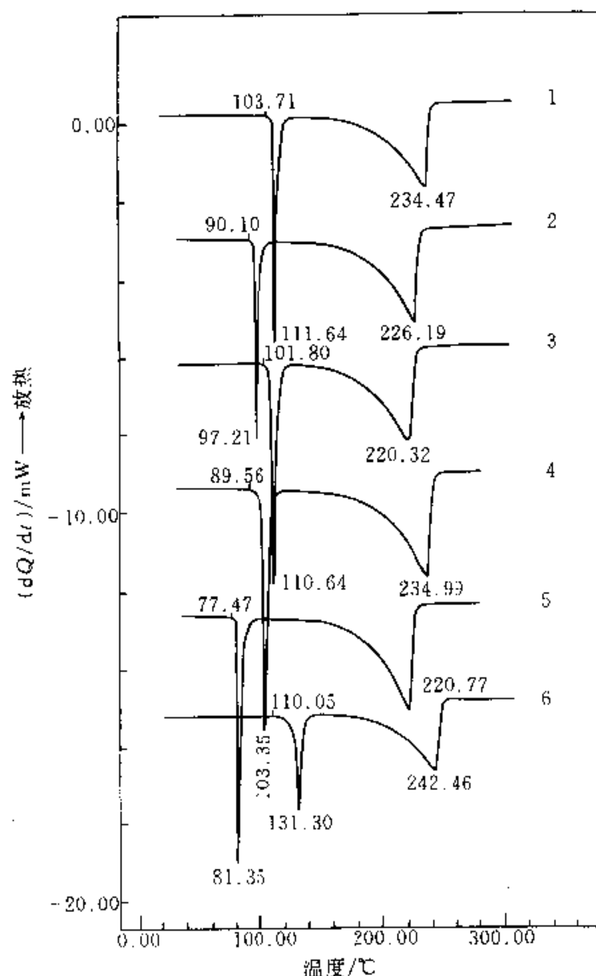


图 11-14　三硝基甲苯在动态氮气中的 DSC 曲线

试样名称、结构式　同图 11-13；试样来源　北京理工大学合成并提纯，色谱纯

试样量　1—1.210mg，2—1.338mg，3—1.415mg，4—1.514mg，5—1.394mg，6—1.074mg；仪器　岛津 DSC-50 仪

测试结果：

· 熔融过程和汽化过程如下表：

试样号	熔化峰			气化峰
	T_i/K	T_e/K	T_p/K	T_p/K
1	376.86	382.74	384.79	507.62
2	363.25	367.75	370.36	499.34
3	374.95	381.63	383.79	493.47
4	362.71	374.12	376.50	508.14
5	350.62	352.56	354.50	493.92
6	383.20	400.28	404.45	515.61

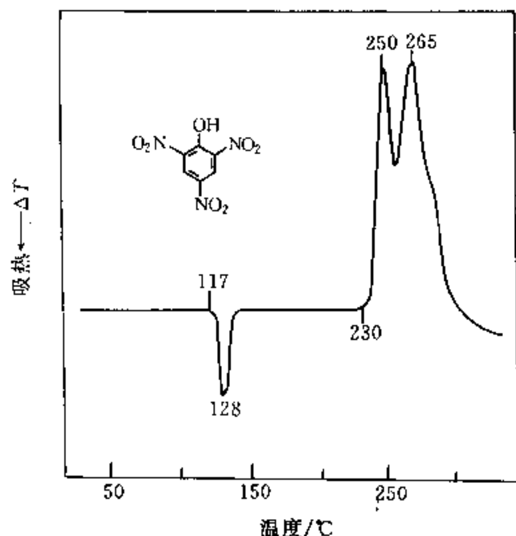


图 11-15 三硝基苯酚（苦味酸）在动态空气中的 DTA 曲线[29]

试样名称 三硝基苯酚，苦味酸，2,4,6-Trinitrophenol，Picric Acid（PA）

试样量 45.27mg

测试结果：

· 熔融峰 T_i 390K；T_e 394K；T_p 401K。

· 分解峰 T_i 503K；T_e 510K；T_{p1} 523K；T_{p2} 538K。

［备注］

· 热性质 T_m 395K[29]，395.7K[30]；T_d 429K[29]，471K[29]，433K[29]。

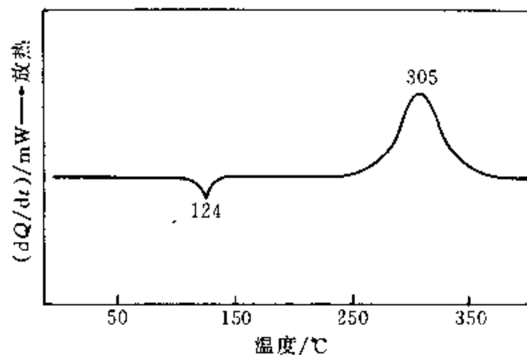


图 11-16 三硝基苯酚在静态空气耐压密封坩埚中的 DSC 曲线[6]

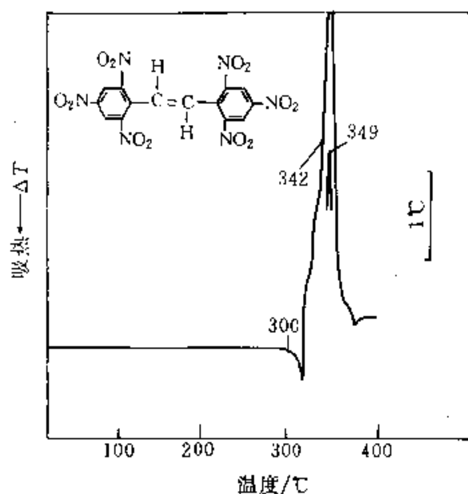
试样名称、结构式 同图 11-15

试样量 约 1mg；DSC 量程约 42mJ·min⁻¹（10mCal·min⁻¹）；升温速率 10℃·min⁻¹；记录纸速率、坩埚、参比物、仪器 同图 11-2

测试结果：

· 熔融峰 T_p 397K。

· 分解峰 T_i 517K，T_p 578K。



试样名称 六硝基芪，2,2′,4,4′,6,6′-六硝基均二苯基乙烯，Hexanitrostilbene（HNS）；试样来源 实验室制品

试样量 3.0mg；差热量程 ±50μV；仪器 LCT 仪

测试结果：

· 熔化始点温度 T_i 573K。

· 熔化与分解热平衡点温度 592K。

· 分解峰温度 斜率温度615K；T_p 622K。

［备注］

· 热性质：HNS-Ⅰ❶ T_m（588～589）K[31]，586K[32]，591K（分解）[33]；T_d 563K[33]。

图 11-17 六硝基芪（Ⅰ型）在静态空气中的 DTA 曲线

❶ HNS-Ⅰ为微黄色细小结晶体，而 HNS-Ⅱ为黄色针状结晶体。HNS-Ⅱ的熔点为 318℃[31]。

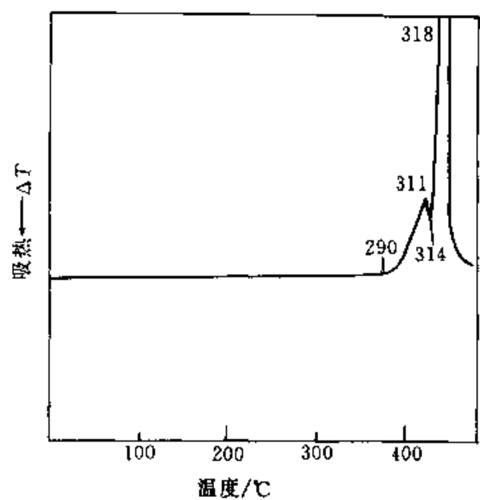


图 11-18 六硝基芪在动态空气中的 DTA 曲线[33]

试样名称 结构式同图 11-17。

试样量 10.33mg

测试结果：

- 放热分解始点温度 563K。
- 分解与熔化热平衡点温度 584K；587K。
- 爆发温度 591K。

[备注]

- 失重（先升华）T_i 约 498K[33]。

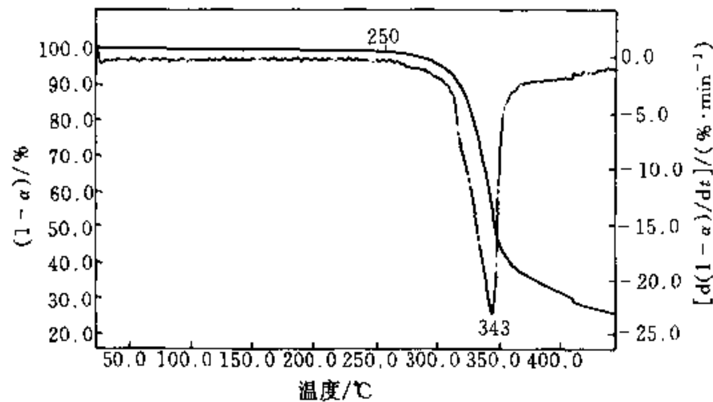


图 11-19 六硝基芪（Ⅰ型）的 TG-DTG 曲线

试样名称、试样结构、试样来源 同图 11-17

试样量 1.500mg；升温速率 10℃·min^{-1}；气氛 N_2，45ml·min^{-1}；仪器 PE TGA-7 仪

测试结果：

- 失重始点温度约523K。
- DTG曲线峰顶温度 616K。
- 部分余重与温度对应值如下表所示。

$(1-\alpha)\cdot10^2$	90	80	70	60	50	40	30
t/℃	318.35	329.05	336.73	342.75	347.13	357.67	405.72

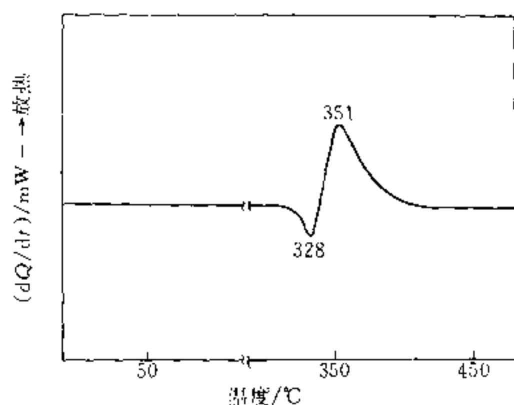


图 11-20 六硝基芪在静态空气耐压密封坩埚中的 DSC 曲线[6]

试样名称、结构式 同图 11-17

试样量 约 1mg；DSC 量程约 42mJ·min⁻¹（10mCal·min⁻¹）；升温速率 10℃·min⁻¹；记录纸速率、坩埚、参比物、仪器 同图 11-2

测试结果：

· 熔化始点温度322℃。

· 熔融与分解热平衡点温度 T_p 601K。

· 分解峰 T_p 624K。

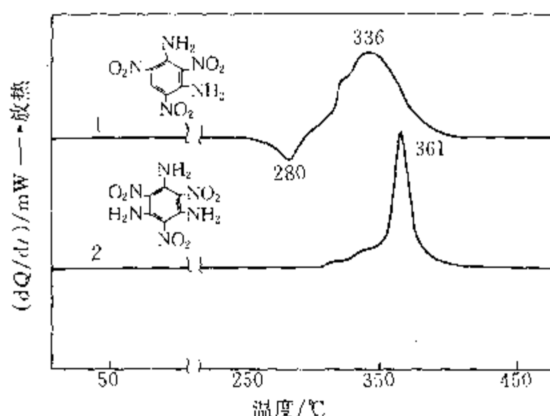


图 11-21 二氨基三硝基苯和三氨基三硝基苯在静态空气耐压密封坩埚中的 DSC 曲线[6]

试样名称 1—二氨基三硝基苯（DATB），1,3-Diamino-2,4,6-trinitrobenzene，2,4,6-Trinitro-1,3-benzenediamine；2—三氨基三硝基苯（TATB），1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene，2,4,6-Trinitro-1,3,5-benzenetriamine

试样量 约 1mg；DSC 量程 约 42mJ·min⁻¹（10mcal·min⁻¹）；升温速率 10℃·min⁻¹；记录纸速率、坩埚、参比物、仪器 同图 11-2

测试结果：

· 曲线 1 熔融峰 T_p 553K，分解峰 T_p 609K。

· 曲线 2 分解峰 T_i 577K，T_p 634K。

[备注]

· DATB有两种晶型（Ⅰ型和Ⅱ型），相变温度 217℃（Ⅰ→Ⅱ）[34]。

· 热性质 1—T_m（568 ~ 571）K[34]，559K[35,36]，558K[37]，563K[36]；T_d 573K[36]。2—T_m 603K（分解）[38]，>603K（无明显熔化点，逐渐分解炭化）[39]，633K[40]。

· 热安定性 1—95℃ 30d 不发生变化；100℃ 48h，$\alpha=0\%$；96h，$\alpha=0.4\%$；100℃ 100h，不发生爆炸[34]。2—250℃，2h，$\alpha=0.80\%$，4h，$\alpha=1.17\%$，260℃，2h，$\alpha=0.93\%$，4h，$\alpha=1.54\%$[39]。

· DATB在动态空气中（5.8L·h⁻¹），15.87mg，6℃·min⁻¹测定[36]，在 220℃得晶型转变峰（吸热），约于 280℃开始熔融，320℃爆发。

· 10mg TATB，10℃·min⁻¹，参比物 SiO_2，动态 He 气气氛，测得分解始点温度 357℃、峰温 376℃[26]。

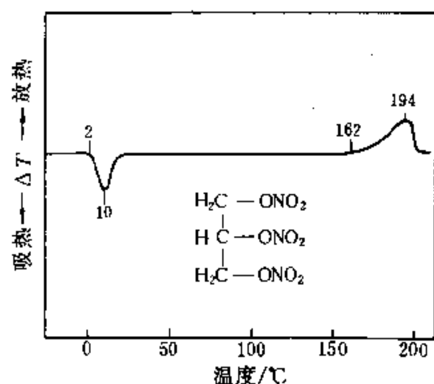


图 11-22 硝化甘油在动态空气中的DTA曲线[42]

试样名称 硝化甘油，丙三醇三硝酸酯，Nitroglycerine（NG），Glycerintrinitrate

试样量 12.68mg；升温速率 4℃·min⁻¹

测试结果：

·不稳定型（三斜晶体）的熔化峰 T_i 275K；T_p 283K。

·分解放热峰 T_i 435K；T_p 467K。

［备注］

·热性质 失重 T_i 385K[42]；T_m[42]，稳定型（斜方晶体）286.4K，不稳定型 275.4K；T_b[43] 453K（67×10^2Pa），398K（2.7×10^2Pa）；T_d[43]，50℃开始分解，(60～70)℃分解显著，135℃分解极快，145℃呈"沸腾"，(215～218)℃爆炸。

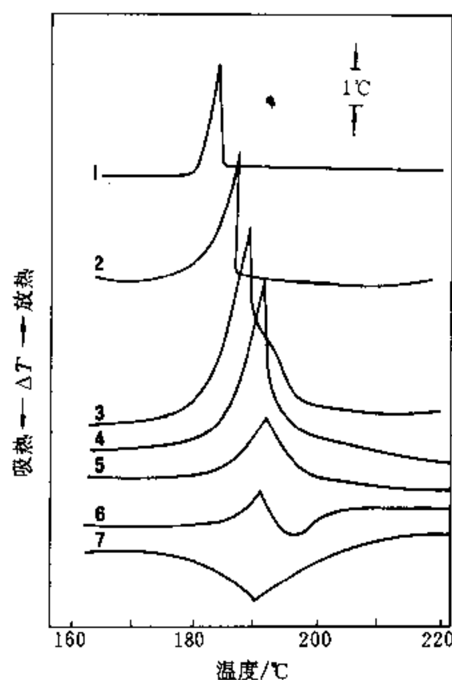


图 11-23 硝化甘油在不同压力的氮气气氛中的DTA曲线[44]

试样名称、结构同图 11-22

试样量❶ 约 5.0mg

升温速率❶ 5℃·min⁻¹；

气氛压力 1—13.7MPa，2—9.81MPa，3—7.8MPa，4—6.9MPa，5—3.9MPa，6—0.98MPa，7—0Pa（表压力）；

仪器 由 LCT-1 改装（相当于 YCR-1 压力差热仪）

测试结果：

·7.8MPa 压力以上时，硝化甘油由分解转为爆发。

·常压下硝化甘油的DTA曲线仅有一吸热峰。

［备注］

·资料［45］指出，当 N_2 气压力由 0.98MPa 增至 13.7MPa 时，分解峰温将由 192℃降低至 179℃。

·3.5mg 试样，在 13MPa 压力的 N_2 气气氛中，分解峰的 T_p 随升温速率增加而增加；当升温速率为 30℃·min⁻¹ 时，硝化甘油呈爆燃[46]。

---

❶ 实验条件中试样量、升温速率和差热量程引自资料［45］。

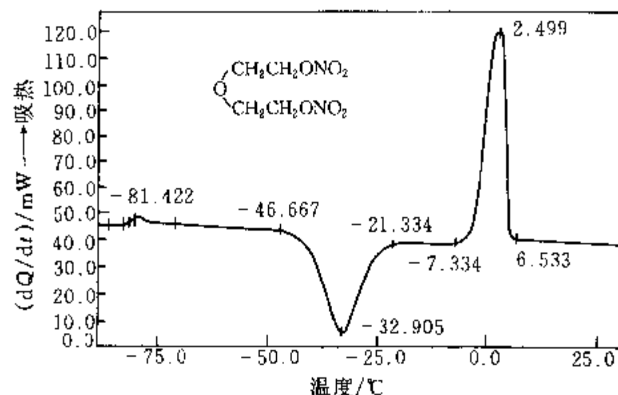


图 11-24 硝化二乙二醇在动态氮气中的 DSC 曲线❶

试样名称 硝化二乙二醇，Diethyleneglycol Dinitrate（DEGDN；DEGN）

试样量 25.50mg；升温速率 10℃·min^{-1}；气氛 N_2气，30ml·min^{-1}；坩埚 铝坩埚（加盖），参比端空坩埚（加盖）；仪器 PE DSC-7 仪

测试结果：

· 玻璃化转变 T_g 191.73K。

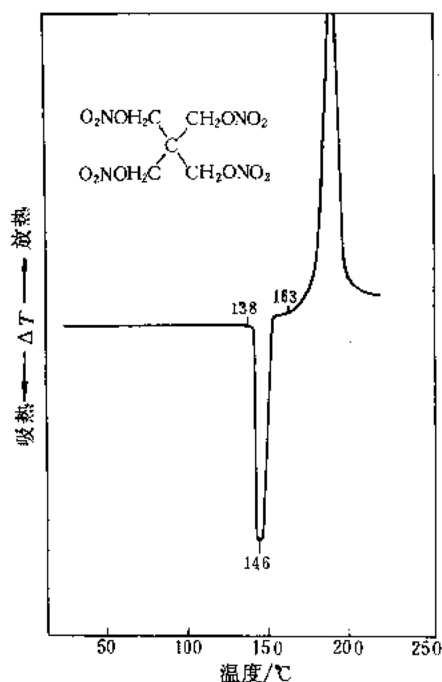
· 结晶峰 T_i 226.48K，T_e 约 225K，T_p 240.25K，T_f 251.82K。

· 熔融峰 T_i 265.82K，T_e 约 269K，T_p 275.65K，T_f 279.68K。

[备注]

· 热性质[47] T_m，稳定型 275K，不稳定型 262.3K；T_b 433K（分解）。

· 在动态空气中，试样量 14.39mg，4℃·min^{-1}，DTA-TG 结果如下[48]：熔融峰 T_i 263K；分解放热峰 T_i 443K；失重 T_i 368K。



试样名称 季戊四醇四硝酸酯，喷特儿，泰安，Pentaerythritol Tetranitrate（PETN）

试样量 12.49mg

测试结果：

· 熔融峰 T_i 411K；T_e 413K；T_p 419K。

· 分解峰 T_i 436K。

· 爆发温度 464K。

[备注]

· 热性质 T_m 414.5K[49]，（414～415）K[50]；T_d 436K，443K[49]。

· 熔化焓 （48.1±2.6）kJ·mol^{-1}[49]。

· 用 TG-FTIR 联用技术测得[51]：热分解时，最先分解出 NO_2，然后进一步分解出 H_2O，CH_2O，CO_2，NO，NO_2，HCN 以及 N_2 等气体。

图 11-25 季戊四醇四硝酸酯在动态空气中的 DTA 曲线[49]

❶ 承北京理工大学田林祥提供图和数据。

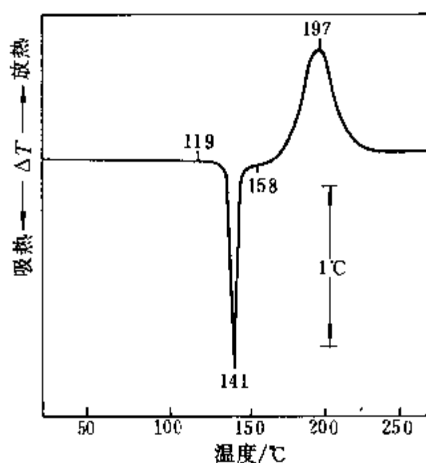


图 11-26 季戊四醇四硝酸酯在静态空气中的 DTA 曲线

试样名称、结构式 同图 11-25 试样来源 实验室精制品

试样量 3.0mg；仪器 LCT 仪

测试结果：

· 熔融峰 T_i 392K；T_e 413K；T_p 414K。

· 分解峰 T_i 431K；T_p 470K。

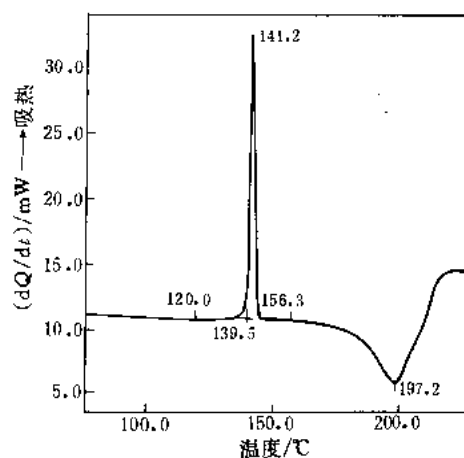


图 11-27 季戊四醇四硝酸酯在动态氩气中的 DSC 曲线

试样名称、结构式、来源 同图 11-25

试样量 2.00mg；升温速率 10℃·min⁻¹；气氛 Ar 气，45ml·min⁻¹；坩埚 铂；仪器 PE DSC-7 仪

测试结果：

· 熔融峰 T_i 393.2K；T_e 412.7K；T_p 414.4K；峰高 22.060mW；熔化焓 48.64kJ·mol⁻¹。

· 分解峰 T_i 429.5K；T_p 470.4K。

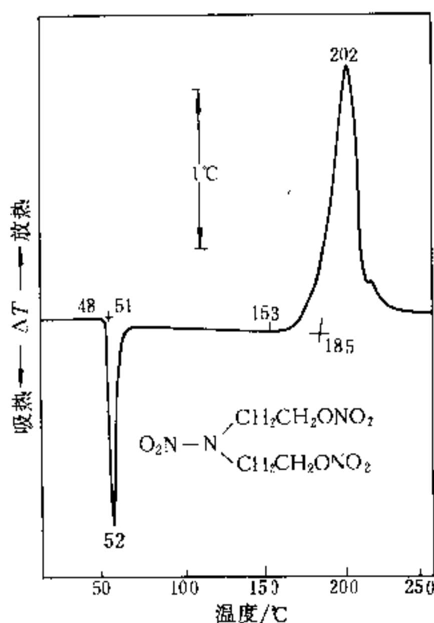


图 11-28 吉纳在静态空气中的 DTA 曲线

试样名称 吉纳，乙二醇-*N*-硝胺-二硝酸酯，二硝酸乙酯硝基胺，Di (nitroethyl) nitramine，Diethanolnitramine Dinitrate (DINA)；试样来源 实验室精制品

试样量 3.0mg；仪器 LCT 仪

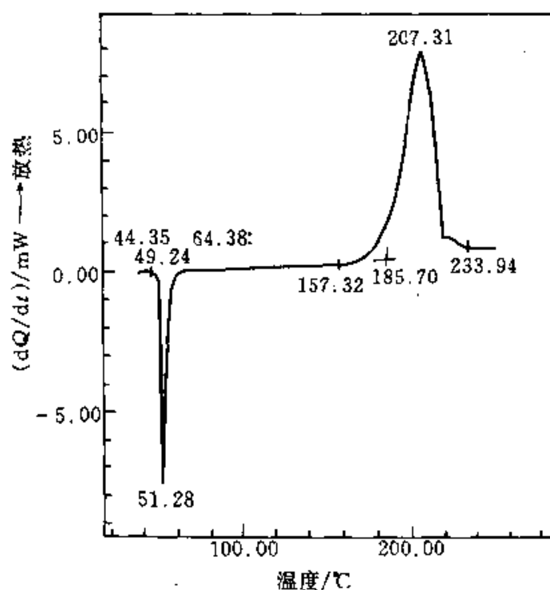
测试结果：

· 熔融峰 T_i 321K；T_e 324K；T_p 325K。

· 分解峰 T_i 426K；T_e 458K；T_p 475K。

［备注］

· 热性质 T_m（322.7～324.7）K[52]；（322～324）K[53]，324.5K[54]；T_d 433K[52] 显著分解，453K 剧烈分解。60℃，60h，$\alpha=0.7\%$[52]。



试样名称、结构式、来源　同图 11-28

试样量　1.543mg；仪器　岛津 DSC-50 仪

测试结果：

- 熔融峰　T_i 317.50K；T_e 322.39K；T_p 324.43K。
- 分解峰　T_i 430.47K；T_e 458.85K；T_p 480.46K。

图 11-29　吉纳在动态氮气中的 DSC 曲线

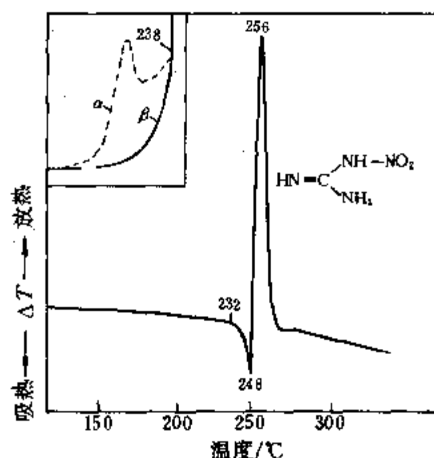


图 11-30　硝基胍在静态空气中的 DTA 曲线❶

试样名称　硝基胍，Nitroguanidine（NQ）；试样来源　工业品

试样量　2.0mg；仪器　LCT 仪

测试结果：

- 熔化始点温度　505K。
- 熔化与分解热平衡点温度 521K。
- 分解峰　T_p 529K。

[备注]

- 热性质　T_m 505K（分解）[56]；(518～523)K(熔化时分解)[57]。一般熔化前就分解，在液相中分解很迅速[57]。
- 热安定性[58]　100℃，24h，α=0.08%，48h，α=0.11%；150℃，55min，α=1%。
- β 硝基胍[56]是硝基胍的另一种晶型（矩柱状晶体）❷，结构式为 $O_2N—N═C(NH_2)_2$。α 型最稳定。左上图表明：β

❶ 左上是 α 型和 β 型硝基胍的局部 DTA 曲线[55]。试样量约 200mg，5℃·min^{-1}，动态空气，流速 5.8L·h^{-1}。

❷ 有人[59]用 X 射线衍射法测定了不同方法制备的粒状和针状晶形的 10 种试样，认为只有 1 种正交晶系，即 α 型。

型放热始点温度（205℃）较 α 型推迟 18℃，但两者的爆发温度相同（238℃）。

・在动态 N_2 气中（40ml・min^{-1}），20℃・min^{-1}，铝坩埚，工业品试样和重结晶一次不同粒度的试样，用 PE DSC-2C 仪和 TGS-2 仪（TG-DTG）测得结果如下[60]：

试样①			熔化峰	分解峰	170℃ 5h 逸出气体量②
类型	粒度 $α/μm$	T_m/K	T_p/K	T_p/K	V_H/（mL・g^{-1}）
工业品	2～15	513.2	529.5	536.9	15
一次重结晶	2～15	513.3	529.6	536.5	40
	30～50	510.5	526.1	532.6	110
	100～300	506.0	517.0	522.8	200

① 试样纯度：工业品 98.7%，重结晶品 99.2%。用 FP51 型熔点测定仪测定熔点。

② 逸出气体量（V_H）以每克试样在 0℃、101.1kPa 压力下气体产物的体积表示[61]。

而且测得，粒度为（100～300）μm 的试样，熔融前存在一个缓慢的放热峰（T_p 474.7K），相应的 α 达 13.5%；在热台显微镜下（放大倍数：16×6.4），可观察到 135℃时原透明的针状晶体开始变成乳白色不透明体和熔化前晶体崩裂成细颗粒，以及熔融同时即发生剧裂分解。与此相反，小粒度试样［（2～15）μm］在熔融前无放热峰，相应的 α 仅 1%～2%；它的熔融峰变得尖锐，其峰温和随后的分解峰 T_p 均比大粒度试样的高。

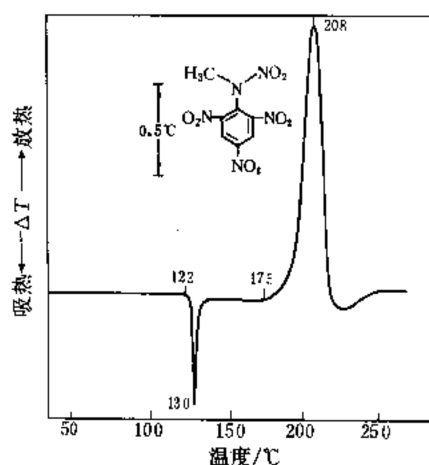


图 11-31 特屈儿在静态空气中的 DTA 曲线

试样名称 特屈儿，2,4,6-三硝基苯甲硝胺，N-甲基-N,2,4,6-四硝基苯胺，Tetryl；试样来源 实验室精制品

试样量 2.0mg；仪器 LCT 仪

测试结果：

・熔化峰 T_i 395K；T_e 402K；T_p 403K。

・分解峰 T_i 448K；T_e 470K；T_p 481K。

［备注］

・热性质 T_m 403K[62]；402.7K[63]，404K[64]；T_d[64]（443～447）K，435K，433K。

・热安定性 100℃ 48h α＝0.09%[62]。

・在动态空气中（5.8L・h^{-1}），22.42mg 试样，6℃・min^{-1}条件下测得 128℃熔化，156℃开始放热分解，175℃爆发[64]。

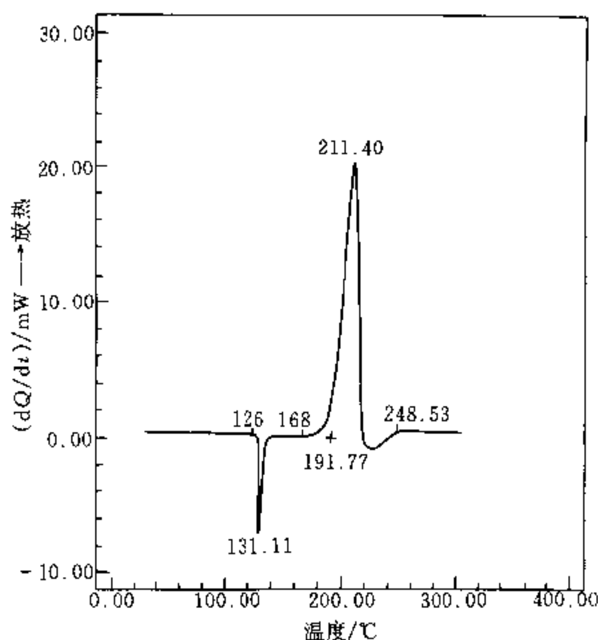


图 11-32 特屈儿在动态氮气中的 DSC 曲线

试样名称、结构式、来源 同图 11-31

试样量 1.982mg；仪器 岛津 DSC-50 仪

测试结果：

・熔化峰 T_i 约 399K；T_e 401.9K；T_p 404.26K。

・分解峰 T_i 约 441K；T_e 464.92K；T_p 484.55K。

［备注］

・在静态空气耐压密封坩埚中测得如下结果[6]：熔化峰 T_p 403K，并由熔化转分解。分解峰 T_{p1} 486K，T_{p2} 573K。

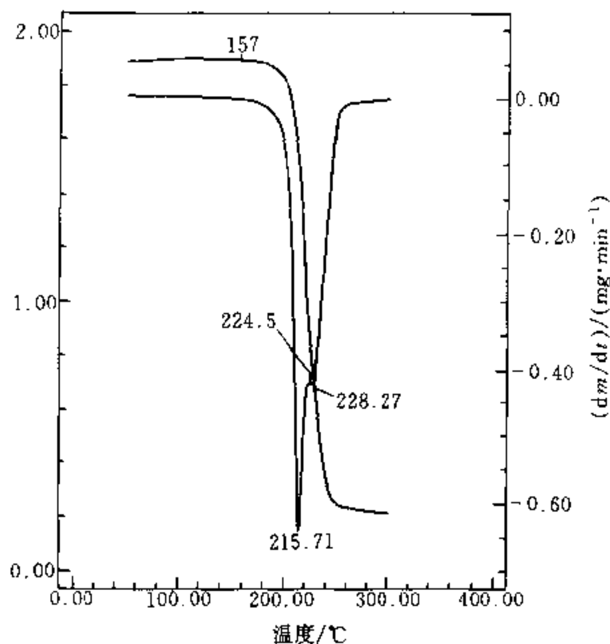


图 11-33　特屈儿在动态氮气中的 TG-DTG 曲线❶

试样名称、结构式、来源　同图 11-31

试样量　1.844mg；升温速率　10℃·min^{-1}；气氛动态 N_2 气（纯度 99.99%以上），20ml·min^{-1}；坩埚　铝坩埚；仪器　岛津 TGA-50 仪

测试结果：

· 约自 157℃开始失重，至 224.5℃，$\alpha=56.6\%$，至 260℃，α 约 90%，至 300℃，$\alpha=91.1\%$。

· DTG 曲线是一个带有肩峰的峰，峰温分别为 215.71℃和 228.27℃。

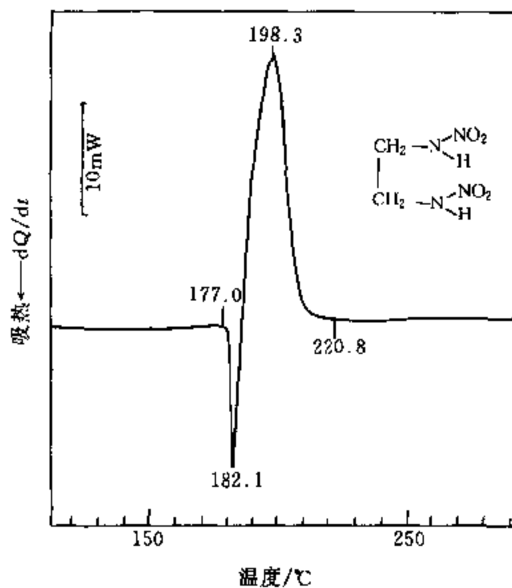


图 11-34　乙烯二硝胺在动态氮气中的 DSC 曲线

❶ 由于受该仪器结构的限制，未能用磁学法作温度校正。下同。

试样名称　乙烯二硝胺，Ethylene Dinitramine（EDNA）

试样量　1.692mg；仪器　岛津 DSC-50 仪

测试结果：

· 熔化始点温度　450.11K。

· 熔化与分解热平衡点温度　455.20K。

· 分解峰　T_p 471.46K。

［备注］

· 热性质　T_m 450.5K[65]，449.4K（分解）[66]；T_d 413[67]。

· 在动态空气中（5.8L·h⁻¹），26.92mg 试样，6℃·min⁻¹条件下测得[67]：失重（爆裂和分解）始点温度 140℃，熔化始点温度 179℃，并由熔融转分解，于 186℃爆发。

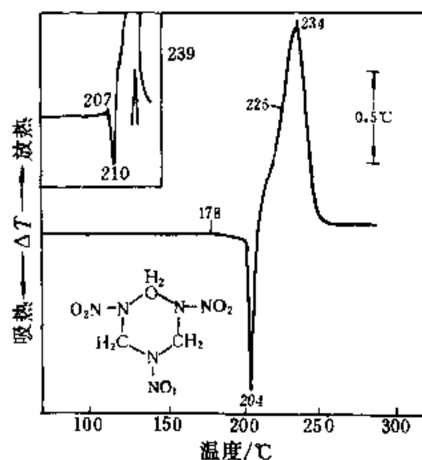


图 11-35　黑索今(RDX)在静态空气中的 DTA 曲线

（左上是工业品 RDX 在静态空气中的 DTA 曲线的局部图[68]。试样量　16mg，参比物为 α-Al_2O_3，5℃·min⁻¹，4.1 型示差精密热天平。）

试样名称　黑索今，环三亚甲基三硝胺，Hexogen（RDX），1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane；试样来源　实验室精制品

试样量　2.0mg；仪器　LCT 仪

测试结果：

· 熔化峰　T_i 451K；T_e 472K。

· 熔化与分解热平衡点温度　477K；较多试样时有 2 个平衡点（见左上图，T_{p1} 480K，T_{p2} 483K）。

· 分解峰　斜率温度❶ 498K；T_p 507K。

［备注］

· 热性质　T_m（477.7～478）K[69]，476K[70]，477K[71]。T_d 488K[71]；熔融时伴随分解[72]。

· 热安定性[69]　100℃ 48h $\alpha=0.09\%$；120℃ 48h $\alpha=0.19\%$。

· 在动态空气中（5.8L·h⁻¹）[71]，21.80mg 试样，6℃·min⁻¹测定，将于 203℃开始熔化，216℃爆发，而失重始点温度约 188℃。

· 用快速傅里叶变换红外光谱仪测得[73]，分解时首先是 N—NO_2 键的断裂，产生大量 NO_2、HONO；然后伴随 N—NO_2 键的断裂出现 C—N 键的断裂，同时 NO_2 参与反应；HONO 存在时间很短（$2HONO \rightarrow NO + NO_2 + H_2O$）。

· 液相分解的速率控制步骤是 C—H 键的断裂[74]。

❶ 斜率温度（T_{sl}）是指峰前沿转入快速分解转折处的温度，即到峰顶近于直线段的起始温度。以下同此。

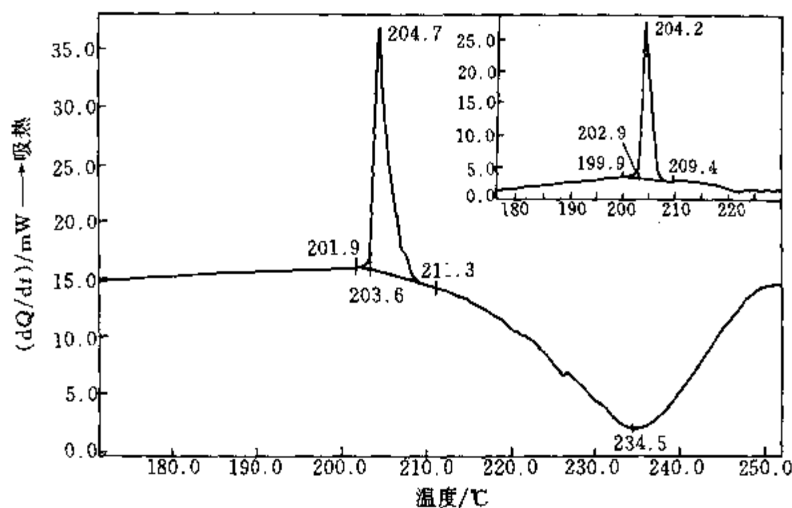


图 11-36 黑索今在动态氩气中的 DSC 曲线

试样名称、结构式、试样来源 同图 11-35

试样量 2.0mg; 升温速率 10℃·min^{-1}; 气氛 Ar气，25mL·min^{-1}; 仪器 PE DSC-7 仪

测试结果:

· 熔化峰 T_i 475.1K，T_e 476.8K，T_p 477.9K，峰高 20.640mW。

· 分解峰 T_i 484.5K，T_p 507.7K。

· 仅将 Ar 气流速改为 50mL·min^{-1}，这时无明显的分解峰，而熔融峰的结果如下：T_i 473.1K，T_e 476.1K，T_p 477.4K，T_f 482.6K，峰高 24.434mW（见右上图）。

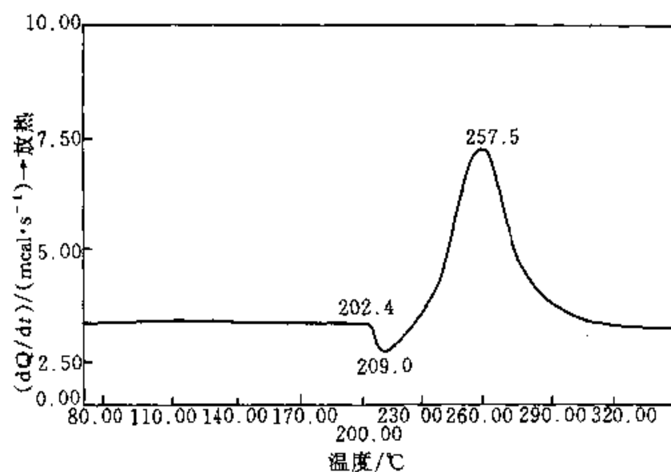


图 11-37 黑索今在动态氮气中的 DSC 曲线

试样名称、结构式 同图 11-35; 来源 工业品

试样量 1.50mg; 升温速率 20℃·min^{-1}; 气氛 N_2 气，流速 50mL·min^{-1}; 仪器 PE 热流型 DSC 仪（DTA 1700 系统）

测试结果:

· 熔化始点温度 475.6K。

· 熔融与分解热平衡点温度 482.2K。

· 分解峰 T_p 530.7K。

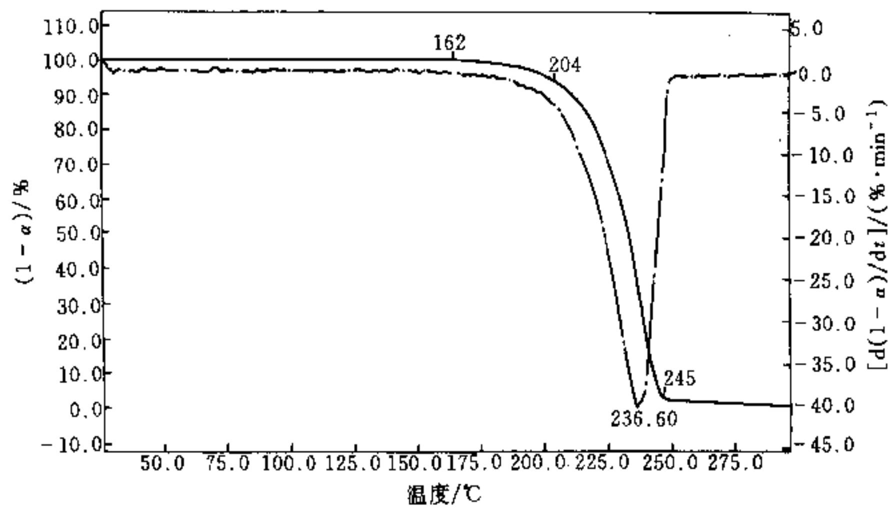


图 11-38 黑索今的 TG-DTG 曲线

试样名称、结构式、来源 同图 11-37

试样量 1.496mg；升温速率 10℃·min^{-1}；气氛 N_2 气，45mL·min^{-1}；仪器 PE 公司 TGA-7 仪

测试结果：

· 失重始点温度约 162℃；至 204℃ α 约 6%；失重结束温度约 245℃。

· DTG 的峰温 236.60℃，对应的 α 约 33%。

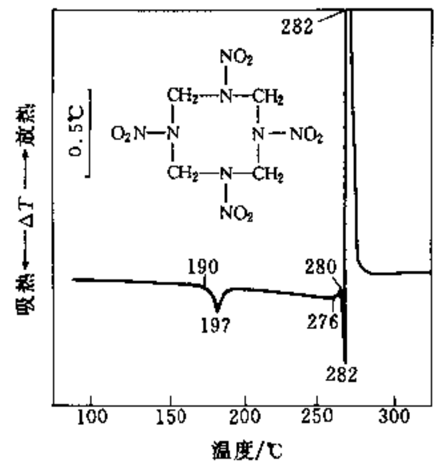


图 11-39 奥克托今在静态空气中的 DTA 曲线

试样名称 奥克托今（HMX），环四亚甲基四硝胺，Cyclotetramethylene Tetranitramine，1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷（1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane），（Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine）；试样来源 实验室精制品

试样量 2.0mg；仪器 LCT 仪

测试结果：

· 晶型转变峰 T_i 463K，T_p 470K。

· 熔化与分解过程 起始分解点 T_i 549K；分解与熔化热平衡点温度 553K，熔化与分解热平衡点温度 555K；爆发温度 555K。

［备注］

· 热性质 T_m 551K（熔化分解）[75]，555K[76]。

· 奥克托今有 4 种晶型（α，β，γ，δ），有关转晶温度及熔点的数据资料上并不一致。

· 热安定性[75] 100℃，48h，α = 0.025%；120℃，48h，α = 0.035%。

・用飞行时间质谱（型号 Zhp-6）研究了 HMX 的热分解[78]，认为存在固相分解（约自 160℃开始）、熔融分解和液相分解 3 个阶段；已确认的产物是 NO_2、NO、HCN 和 CHO。

・液相 HMX 的速率控制步骤是 C—N 键的断裂[74]。

・当升温速率 < 3℃・min^{-1} 时，因分解释放出的总热量大于熔融吸收的总热量，以至 DTA 曲线上的熔融吸热峰消失[79]。

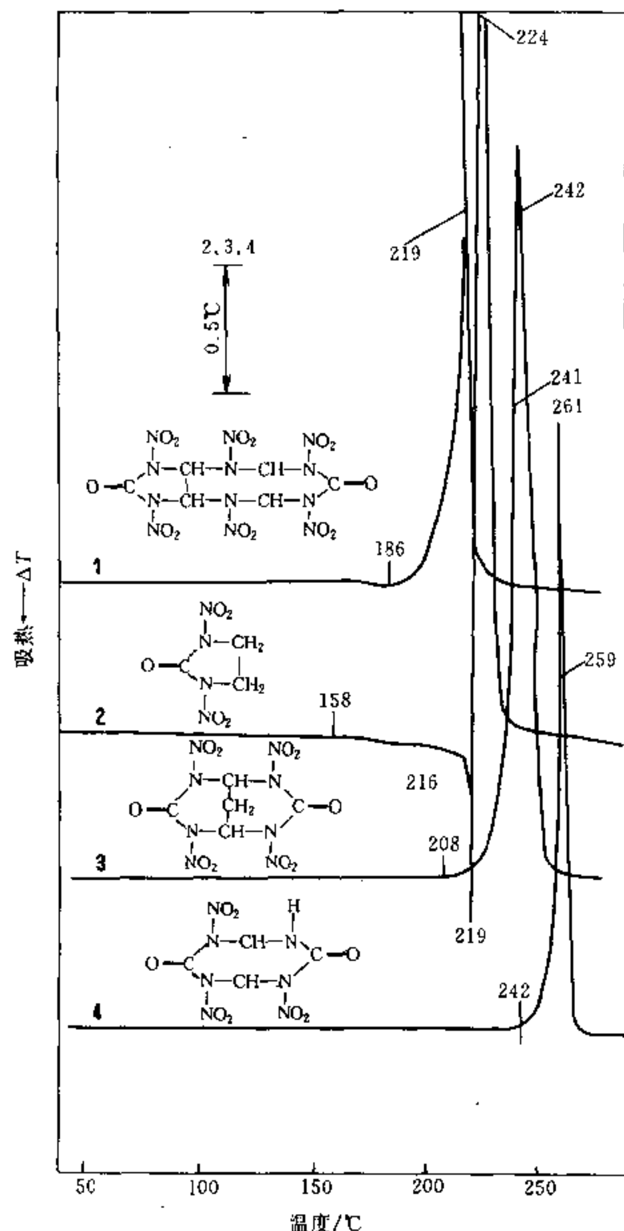


图 11-40　4 种环脲硝胺化合物在静态空气中的 DTA 曲线

试样名称　1—2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂三环[7.3.0.$0^{3,7}$]-5,11-十二烷二酮(7201)，2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatricyclo[7.3.0.$0^{3,7}$]-5,11-dodecanedione；2—2,5-二硝基-2,5-二氮杂环-1-戊烷酮，2,5-Dinitro-2,5-diazacyclo-1-pentaneone，*N*，*N'*-Dinitroethyleneurea；3—四硝基丙烷二脲，2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂二环[3.3.1]-3,7-壬二酮，2,4,6,8-Tetranitro-2,4,6,8-tetraazadicyclo[3.3.1]-3,7-nonanedione；4—1,4-二硝基甘脲，2,6-二硝基-2,4,6,8-四氮杂二环[3.3.0]-3,7-辛二酮，1,4-Dinitroglycoluril(1,4-DINGU)，2,6-Dinitro-2,4,6,8-tetraazadicyclo[3.3.0]-3,7-octanedione；试样来源　西安近代化学研究所合成并提纯

试样量　2.0mg；差热量程　1—±50μV；2、3、4—±25μV

测试结果：

· 分解过程如下表。

试样号	T_i/K	T_{si}/K	T_p/K	$T_{ig}^{①}$/K
1	459	492	492	492
3	481	514	515	515
4	515	532	534	

① T_{ig}在这里表示爆发温度。下同。

· 2 号试样熔融与分解过程　T_i 431K，T_e 491K，熔融与分解热平衡点温度 492K；爆发温度 497K。

[备注]

· 热性质：

试样号	T_m/K	热失重 α/%	文献
1	A 型 481，B 型 469	0.1（100℃ 48h）	80
3	523（分解）	0.026（80℃ 48h）	80
4	513（分解）	0.23（100℃ 100h）	81

· 在静态空气中，5℃·min⁻¹升温时，DTA 曲线上的 T_p 如下[82]：

1—481K；2—486K；3—497K；4—506K。

· 由逸出气分析，已分辨出的主要产物为 N_2O、CO_2、NO 和 H_2O，相对含量 1 和 2 为 $N_2O > CO_2 > NO_2 > H_2O$，3 和 4 为 $CO_2 > NO_2 > N_2O > H_2O$[82]。

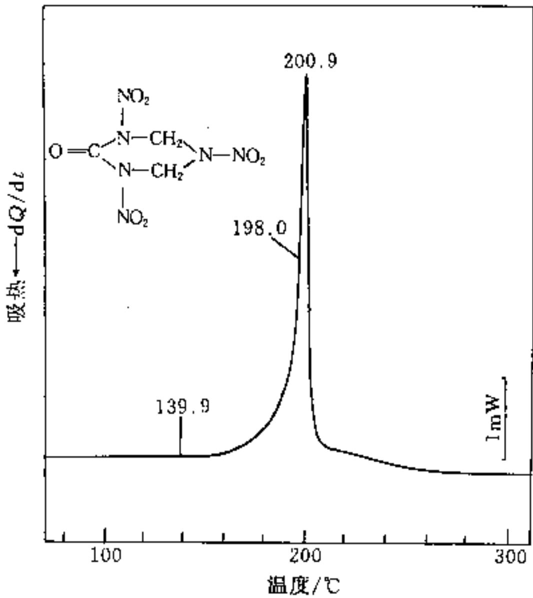


图 11-41　2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂环-1-己烷酮在动态氮气中的 DSC 曲线

试样名称　2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂环-1-己烷酮，2,4,6-Trinitro-2,4,6-triazacyclo-1-hexaneone

试样量　1.190mg；仪器　岛津 DSC-50 仪

测试结果：

· 分解峰　T_i 413.06K，T_e 466.46K，斜率温度 471.13K，T_p 474.04K。

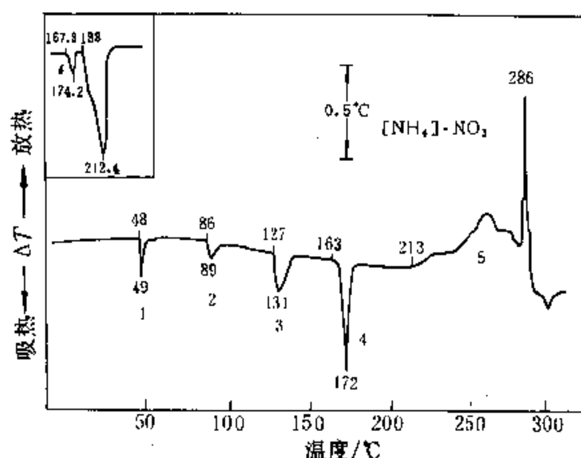


图 11-42 硝酸铵在静态空气中的 DTA 曲线

(左上角小图是 166.57mg 分析纯试样在真空中测得的 DTA 曲线的局部图)[83]

试样名称 硝酸铵，Ammonium Nitrate；试样来源 南京化学工业公司化肥厂，工业品化肥

试样量 76.9mg；差热量程 ±25μV；升温速率 5℃·min⁻¹；测温量程 10mV；参比物 α-Al_2O_3；热电偶类型 铂铑 10-铂；气氛 静态空气；仪器 4.1 型改装的 LCT，常量支持器，铂坩埚

测试结果：

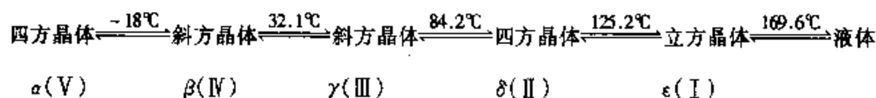
· DTA 的特征温度如下表所示：

峰号	T_i/K	T_p/K	备 注①
1	321	322	亚稳态晶相Ⅳ′→Ⅱ′[83]
2	359	362	晶相Ⅲ→Ⅱ
3	400	404	晶相Ⅱ→Ⅰ
4	436	445	晶相Ⅰ熔融，T_e 443K
5	486		放热分解峰（综合热效应峰）

① 经 DSC 和喇曼光谱测定法联合测量后证实：在Ⅳ相和Ⅲ相间存在中间相Ⅱ*；Ⅱ*相存在时间仅 0～7min（与反应始点温度有关）；在Ⅳ相和Ⅲ相之间的转变始终通过中间相Ⅱ*发生，仅Ⅳ→Ⅱ转变不通过Ⅱ*→Ⅲ转变[114]。

[备注]

· 硝酸铵有 5 种结晶变体[84]，其转变温度为：



· 完全无水的硝酸铵直到 300℃也不分解，而只发生升华●。

· 加热到 110℃开始分解为 NH_3 和 HNO_3；高于 400℃反应极为迅猛，以致发生爆炸，生成 NH_3 和 H_2O[86]。

· 在真空中[83]，5′峰是液态 NH_4NO_3 的气化、解离和分解的综合热效应峰。解离过程如下：$NH_4NO_3(l) \rightleftharpoons NH_3(g) + HNO_3(g)$；分解按下式进行：$NH_4NO_3(l) \longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$。气化和解离过程吸热，而分解过程放热。

● 原著和译著均为升华，但似应气化为妥。

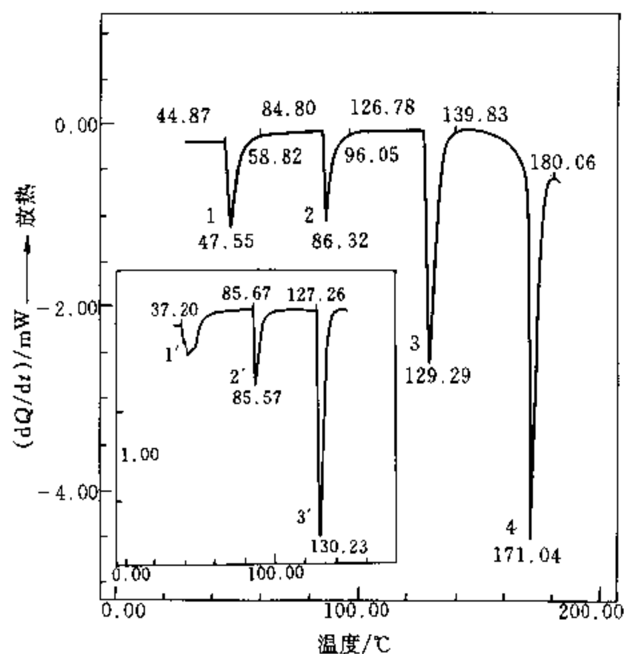


图 11-43　硝酸铵在动态氮气中的 DSC 曲线

试样名称、分子式　同图 11-42；试样来源　化学纯试剂，用二次蒸馏水重结晶 1 次●

试样量　1.367mg；仪器　岛津 DSC-50 仪

测试结果：

· DSC 的特性温度如下表所示。

峰号	T_i/K	T_p/K	备　注
1	318.02	320.70	亚稳态晶相Ⅳ'→Ⅱ'
2	357.95	359.47	晶相Ⅲ→Ⅱ
3	399.93	402.49	晶相Ⅱ→Ⅰ
4	412.98	444.19	晶相Ⅰ熔融，T_e 442.54K

● 该图是将试样加热至 147.89℃，于动态 N_2 气气氛中冷却至室温后立即重又测定的结果。预处理条件与实测条件相同，结果见图中的左下小图。峰 1'与峰 1 在形状上有所不同，可能与湿分有关。

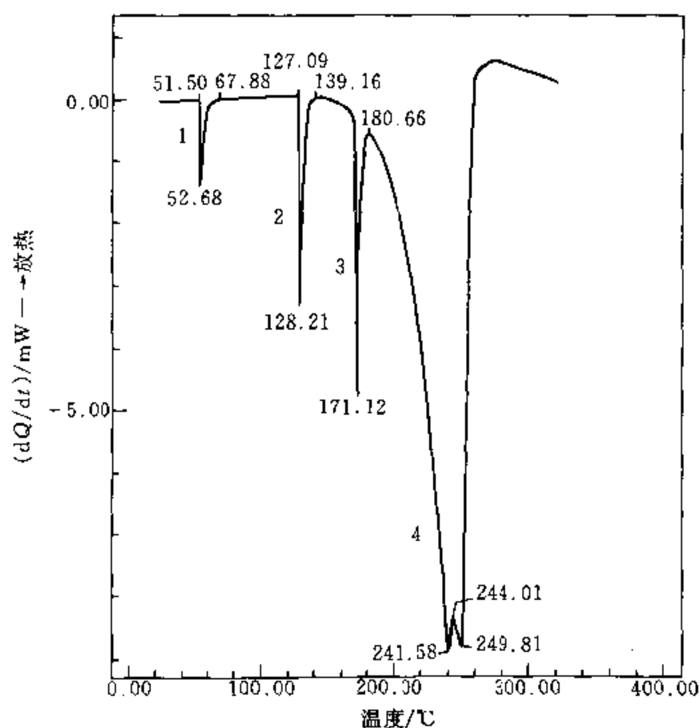


图 11-44　熔融硝酸铵冷却后在动态氮气中再测定的 DSC 曲线

试样名称、分子式　同图 11-42；试样来源　待图 11-43 测定结束，在 N_2 气中冷却至室温供立即测定

仪器　岛津 DSC-50 仪

测试结果：

· DSC 的特征温度如下表所示：

峰号	T_i/K	T_p/K	备　注
1	324.65	325.83	亚稳态晶相Ⅳ′→Ⅱ′
2	400.24	401.36	晶相Ⅱ→Ⅰ
3		444.27	晶相Ⅰ熔融；偏离基线温度 421.59K，T_e 442.04K
4	453.81		气化、分解等综合热效应峰

［备注］

· 在岛津 TGA-50 仪上，2.246mg 试样，10℃·min^{-1}，动态 N_2 气气氛（20ml·min^{-1}），测得失重始点温度 139.5℃，至 198.68℃失重 5.039%。

· 硝酸铵的晶型转变受许多因素影响，情况较为复杂。例如图 11-44 最明显的变化是晶相Ⅲ→Ⅱ的峰消失。此外，32.1℃的转晶过程不易测到。

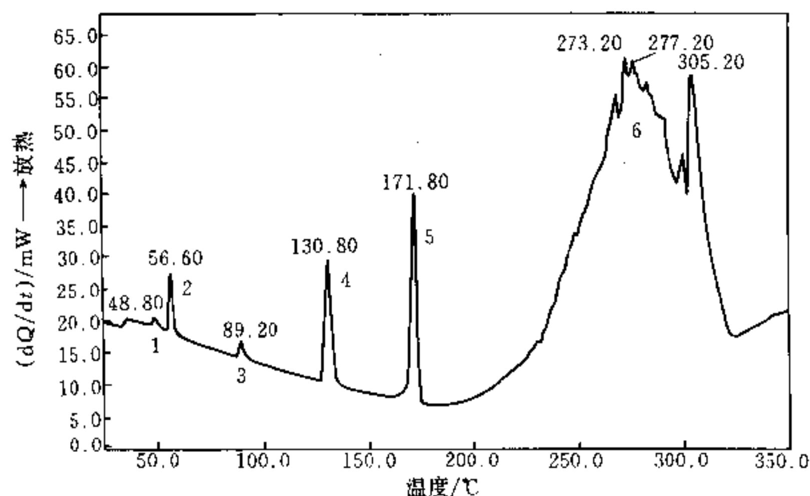


图 11-45 硝酸铵在动态氩气中的 DSC 曲线

试样名称、分子式 同图 11-42；试样来源 工业炸药用 NH_4NO_3

试样量 4.55mg；升温速率 20℃·min^{-1}；气氛 Ar气；流速 (25～30) ml·min^{-1}；仪器 PE DSC-7 仪

测试结果：

· DSC 的特征温度如下表所示：

峰号	T_p/K	备 注	峰号	T_p/K	备 注
1	321.95	亚稳态的晶相转变	4	403.95	晶相Ⅱ→Ⅰ
2	329.75	亚稳态的晶相转变	5	444.95	晶相Ⅰ熔融
3	362.35	晶相Ⅲ→Ⅱ	6	约 548	气化、分解等综合热效应峰

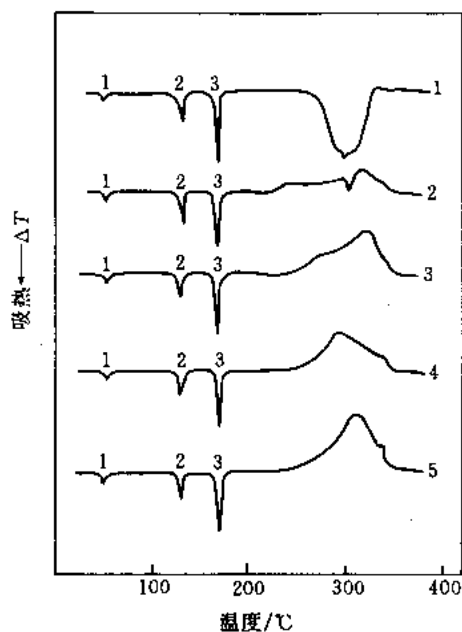


图 11-46 硝酸铵在不同压力的氩气气氛中的 DTA 曲线[87]

试样名称、分子式　同图 11-42；试样来源　化学纯试剂，用水精制后干燥，并过 100 目筛（147μm）

试样量　均约 5mg；气氛　Ar 气；气氛压力（表压力）　1—0MPa，2—0.5MPa，3—1.0MPa，4—5.0MPa，5—10.0MPa；坩埚　密封型铝坩埚，盖中心有一小孔；仪器　理学高压 DTA 仪

测试结果：

・晶型转变峰 1 和 2 及熔融峰 3 在不同压力下无明显改变。约自 0.5MPa 曲线显示放热效应，且压力增加，放热峰变得越来越明显。

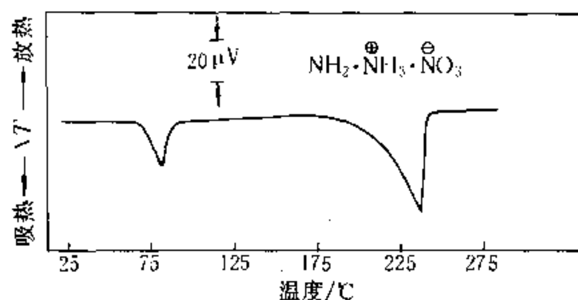


图 11-47　硝酸肼在真空中的 DTA 曲线[83]

试样名称　硝酸肼，Hydrazinium Nitrate；试样来源　纯度 99%以上的制品

试样量　75.65mg；升温速率　3℃・min^{-1}；差热量程　±100μV；记录纸速率　250mm・h^{-1}；参比物　熔凝 SiO_2；坩埚材料　铂；热电偶类型　铂-铂铑 10；仪器　岛津 DT-2A 型差热分析仪

测试结果：

・熔融峰　T_i 344.3K；T_e 345.5K；T_p 353.8K。

・蒸发与分解峰　T_i 463K；T_e 约 483K；T_p 510K。

［备注］

・T_m[88]：稳定型 343.9K，不稳定型 335.3K。

・热安定性　75℃9 个月 $\alpha = 0.7\%$；加热到 360℃不爆炸[88]。低于 250℃的热失重，几乎完全是热解离的结果[89]。

・将加热至 100℃的熔化硝酸肼冷却，首先凝固成不稳定的 β 型；但当温度冷却至 40℃以前，就自动转变成稳定的 α 型[89]。

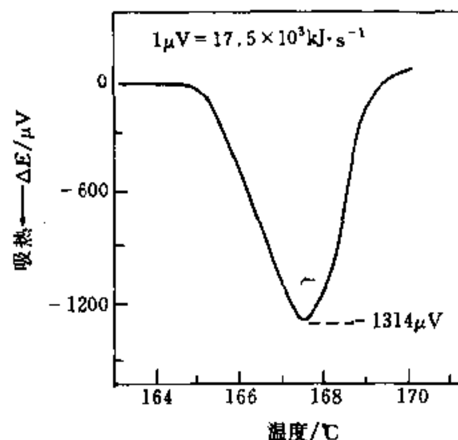


图 11-48　β-HMX 转晶的微量量热曲线[90]

试样名称、结构式　同图 11-39

低温型；Calvet 微热量热计，升温速率　0.5℃・h^{-1}

测试结果❶：

・β→δ 的转晶起始温度 438K，结束温度 442K，为吸热过程。

・自 169℃以后，δ-HMX 随即分解，放出热量。

❶ 1μV = 17.5×10^{-6}J・s^{-1}是根据其他资料确定的。疑资料［90］有误。

第二节　混合炸药的热分析曲线

一、两种混合炸药的热分析曲线

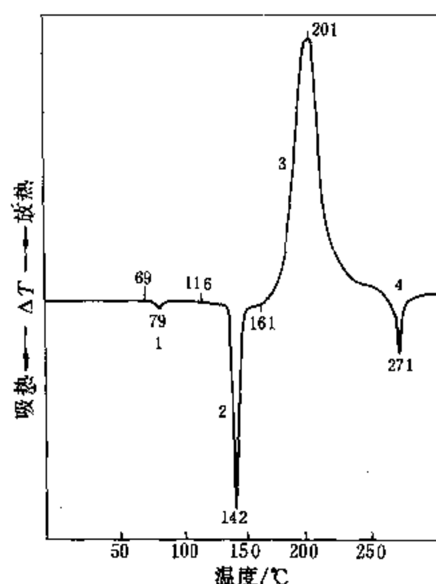


图 11-49　钝化泰安在静态空气中的 DTA 曲线

试样名称　钝化泰安，Passive Pentaerythritol Tetranitrate，Desensized PETN 试样成分　泰安 95%，钝化剂 5%

试样来源　实验室精制品，标准试样

试样量　3.0mg

测试结果：

峰　号	特征温度		备　　注
	T_i /K	T_p /K	
1	342	352	钝感剂的熔融
2	389	415	泰安熔融，T_e414K
3	434	474	分解峰
4		544	产物产生的吸热峰

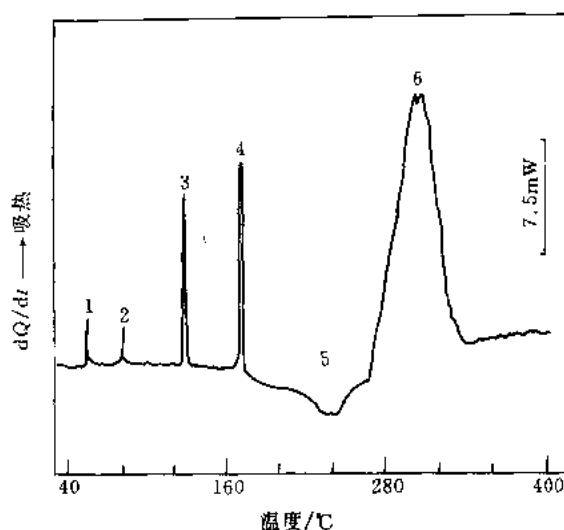


图 11-50　2 号工业炸药的 DSC 曲线❶

试样名称　2 号岩石铵梯炸药，No. 2 Rock Ammonium Nitrate Explosive；试样成分　硝酸铵/TNT/木粉的质量比 = (83.5～86.5)：(10.0～12.0)：(3.5～4.5)

试样量　1.280mg；升温速率　20℃·min⁻¹；气氛 N_2 气，20ml·min⁻¹；仪器　PE DSC-7 仪

测试结果：

· 各峰 T_p 的近似值如下表❷：

峰　号	T_p /K	说　　明
1	328	硝酸铵的晶型转变峰，Ⅳ′→Ⅱ′
2	354	硝酸铵的晶型转变 Ⅲ→Ⅱ 和/或 TNT 熔融
3	402	硝酸铵的晶型转变峰，Ⅱ→Ⅰ
4	463	硝酸铵的熔融峰
5	514	放热峰
6	540	吸热峰

❶ 承中国民用爆破器材研究所陆桂英提供。

❷ 由于是混合物试样和受 NH_4NO_3 转晶复杂性的影响，因此实测曲线形状有时会略有不同。

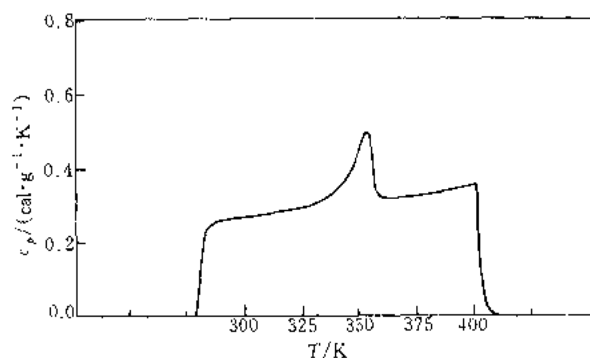


图 11-51　钝化泰安的 DSC 比热容曲线[91]

试样名称　同图 11-49；试样形态　小片状，直径小于 6mm，厚 1mm，两平面平整

试样量　约 50mg（用 PE 公司 AD-Z 自动天平称量）；标准物　蓝宝石；升温速率　10℃·min^{-1}；气氛　高纯 N_2 气；流速　40ml·min^{-1}；坩埚　铝坩埚；仪器　PE DSC-2C 仪，配有 3600 数据站及专用软件系统

测试结果：

· 80℃左右的峰为组分石蜡的熔融。

· 拟合的（293～333）K 温度范围内试样比热容的计算式如下：

$C_p = [1.480 - 8.899 \times 10^{-3} T/K + 1.622 \times 10^{-5} (T/K)^2]$ J·g^{-1}·K^{-1}

· 拟合的（358～398）K 温度范围内试样比热容的计算式如下：

$C_p = [2.531 - 1.240 \times 10^{-2} T/K + 1.742 \times 10^{-5} (T/K)^2]$ J·g^{-1}·K^{-1}

· 298K 实测 C_p = 1.536J·g^{-1}·K^{-1}（文献值：1.674J·g^{-1}·K^{-1}）

二、二元单质炸药混合系统的热分析曲线

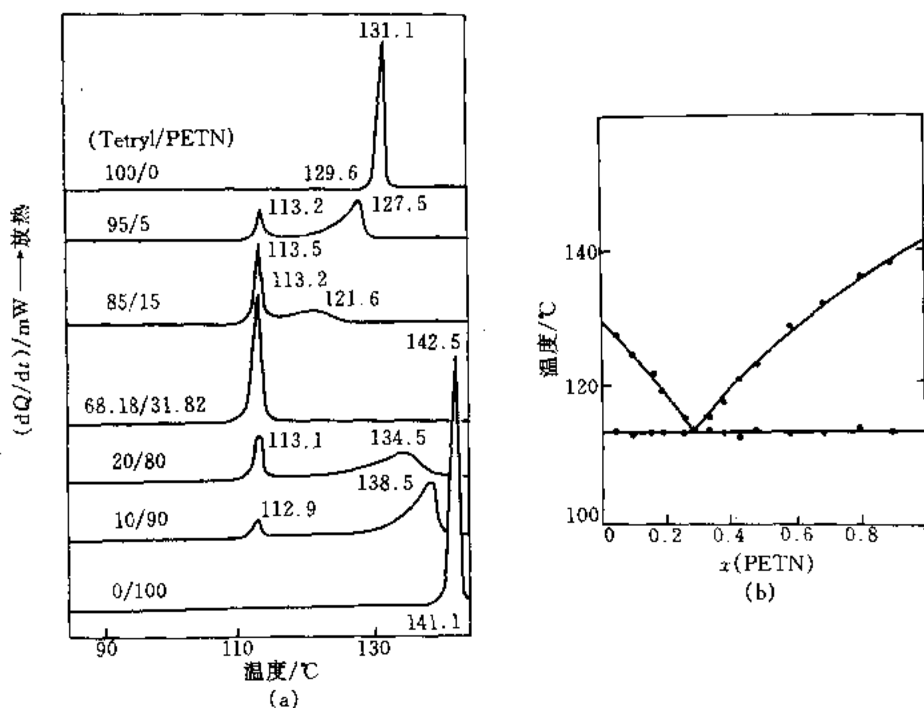


图 11-52　特屈儿和泰安混合物的 DSC 曲线（a）及其相图（b）[92]

试样名称　特屈儿（同图 11-31）、泰安（同图 11-25）以及两者不同质量比的混合物

试样量（1.5~3.5）mg；升温速率　10℃·min^{-1}；气氛　N_2气，流速 40.0ml·min^{-1}；仪器　PE DSC-2C 仪

测试结果：

・不同混合比试样的熔融过程如下表：

w(PETN)，(Tetryl/PETN)		峰 1		峰 2	
		T_i /K	T_p /K	T_i /K	T_p /K
0	(100/0)	402.8	404.3	—	—
0.05	(95/5)		386.4		400.7
0.15	(85/15)		386.7		394.8
0.3182	(68.18/31.82)		386.4	—	—
0.80	(20/80)		386.3		407.7
0.90	(10/90)		386.1		411.7
1.00	(0/100)	414.3	415.7	—	—

・测得的低共熔点为386.4K（113.2℃），相应组成w(PETN)＝0.2977。

［备注］

・由热台显微镜(VEB 公司 PHMK05 型热台显微镜)法测得的相图[见图 11-52(b)]，低共熔点 113.2℃，w(PETN)＝0.2850[92-93]。

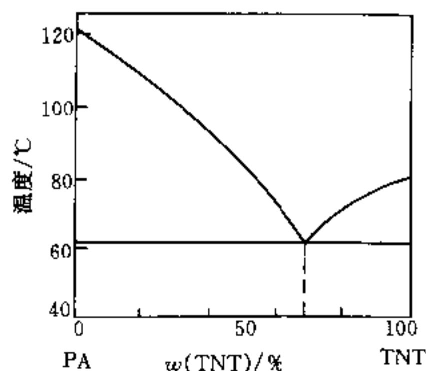


图 11-53　用 DSC 法测得的苦味酸和三硝基甲苯二元系统的相图[94]

试样名称　苦味酸(见图 11-15)，三硝基甲苯(见图 11-12)，以及它们的混合物

试样量　10mg；升温速率　2℃·min^{-1}；气氛　静态空气；DSC　量程±20.92mJ·s^{-1}；记录纸速率　20mm·min^{-1}；热电偶类型镍铬-镍硅；坩埚　铝坩埚(ϕ5mm×3mm)；参比物　α-Al_2O_3；仪器　CDR-1DSC 仪

测试结果：

・苦味酸和三硝基甲苯二元系统不同混合比试样的熔点如下表：

w(TNT)	0	0.05	0.110	0.175	0.240	0.290	0.340	0.442	0.550	0.595	0.660	0.684	0.720	0.740	0.800	0.846	0.960	1.00
T_m /K	395.0	391.0	387.0	383.0	379.0	375.0	371.0	362.3	352.7	347.0	336.7	334.7	338.0	339.5	343.7	347.0	351.2	353.7

・根据上述表中数据，绘得相图。

・低共熔点 61.5℃，w(TNT)＝0.684。

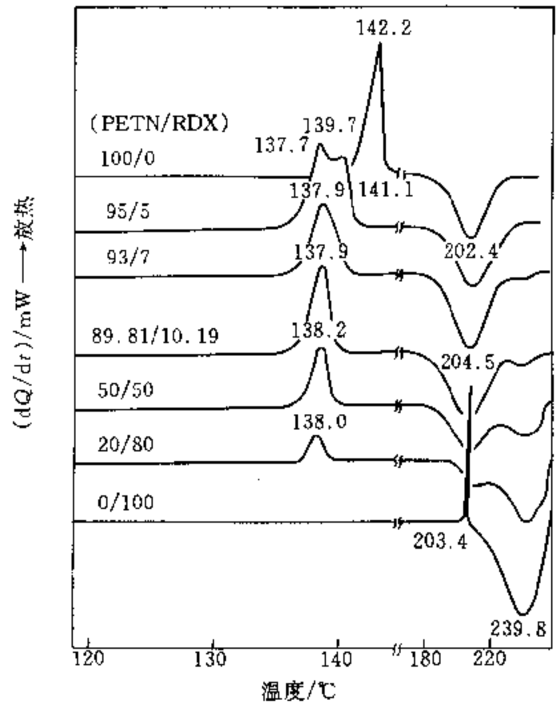


图 11-54 泰安和黑索今混合物的 DSC 曲线[92]

试样名称 泰安（同图 11-25），黑索今（同图 11-35），以及两者不同质量比的混合物

试样量等测试条件和仪器 同图 11-52

测试结果：

· 不同混合比试样的熔融过程如下表：

w(PETN),(PETN/RDX)		熔融峰			分解峰			备注
		T_i /K	T_e /K	T_p /K	T_i /K	T_e /K	T_p /K	
1.00	(100/0)	414.3		415.4			475.6	
0.95	(95/5)			410.9;412.9				熔融峰有两个 T_p
0.93	(93/7)			411.1				
0.8981	(89.81/10.19)			411.1				w(PEIN) = 0.8610
0.50	(50/50)			411.4				
0.20	(20/80)			411.2				
0	(0/100)			477.7			513.0	

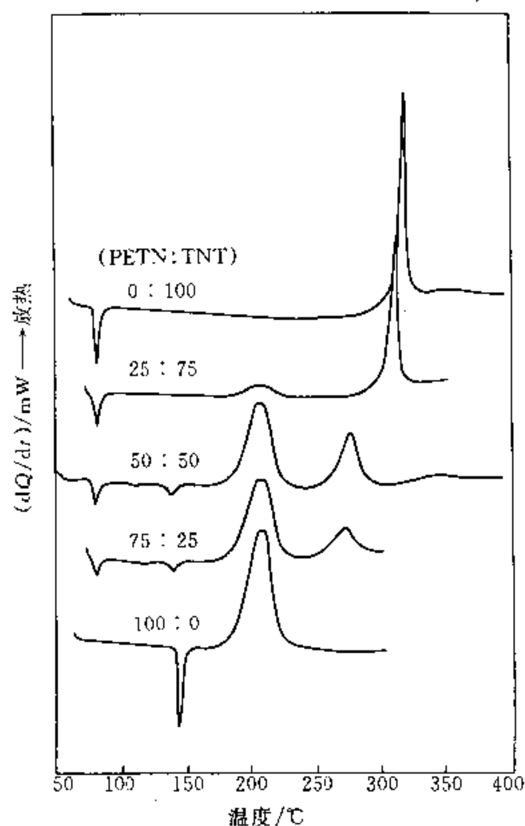


图 11-55 泰安和三硝基甲苯混合物的 DSC 曲线[95]

试样名称 泰安（同图 11-25），三硝基甲苯（同图 11-12），以及两者不同质量比的混合物❶

试样量 2mg 左右；升温速率 10℃·min⁻¹；气氛 N_2 气，50ml·min⁻¹；坩埚材料 铝；仪器 Dupont 2000 热分析仪

测试结果：

· 吸热峰分别是 PETN 和 TNT 的熔融峰。纯品试样测得的熔点分别是 143.3℃和 82.5℃。混合物的熔融峰分别位于 81℃和 138℃附近，分别对应 TNT 和 PETN 的熔融。

· 放热峰均是分解峰。纯品 PETN 和 TNT 的分解峰温分别是 207.1℃和 318.4℃。混合物试样，其第 1 分解峰的温度与纯品 PETN 相比无明显改变，为 PETN 的分解；第 2 分解峰是 TNT 的分解峰，随 PETN 含量增加移向低温，即 TNT 的热稳性下降。

· 当 PETN 含量很少时，例如 PETN/TNT 质量比为 25/75，PETN 的放热峰就变得不明显。

❶ PETN 和 TNT 的混合物即喷托莱特（Pentolite）。

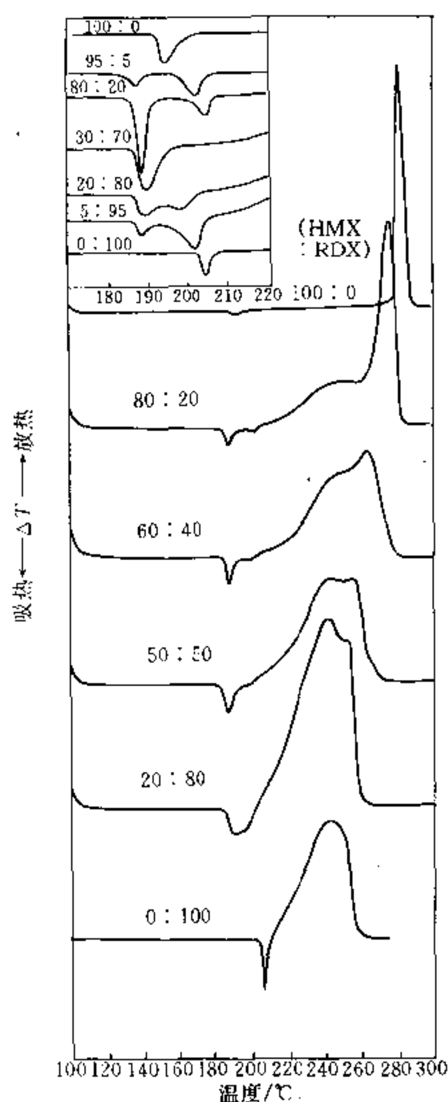


图 11-56 奥克托今和黑索今混合物的 DTA 曲线[96]

试样名称 奥克托今（同图 11-30），黑索今（同图 11-26），以及两者不同质量比的混合物；试样来源 奥克托今是实验室合成物，黑索今是商品化制品，均用丙酮重结晶；用物理方法混合并熔融制得混合物试样

试样量 (1~5) mg，并用 Al_2O_3 稀释；升温速率 10℃·min⁻¹；气氛 He 气；坩埚材料 铝；试样坩埚 带盖卷边压制；参比坩埚 空坩埚，带盖；仪器 Mettler TA 2000 仪

测试结果：

· 不同组成的吸热峰和分解峰结果如下表：

试样组成（HMX/RDX，质量比）	吸热峰		放热峰		备注
	温度/℃	过程性质	温度/℃	过程性质	
100:0	194（峰温）	晶型转变	285（峰温）	分解	1. 混合试样分解峰的两个顶点分别是 RDX 和 HMX 分解形成的
80:20 60:40 50:50	180~210	首先低共熔物熔融，随后 HMX 晶型转变，形成两个峰	210~290	首先 RDX 分解，然后 HMX 分解。形成肩峰	

续表

试样组成（HMX/RDX，质量比）	吸热峰		放热峰		备注
	温度/℃	过程性质	温度/℃	过程性质	
20:80	180～210	首先低共熔物熔融，随后剩余 RDX 逐渐熔融。形成1个宽峰			2. 50/50 时，HMX 的晶型转变峰已不明显
0:100	204(峰温)	熔融	245(峰温)	分解	

· 左上图表明：HMX/RDX 的质量比为 95/5 和 80/20 时，低温吸热峰为低共熔物的熔融峰，高温吸热峰为 HMX 的晶型转变峰；HMX/RDX 的质量比 30/70 时，在（180～210）℃范围内仅有 1 个吸热峰，为低共熔物的熔融；HMX/RDX 的质量比为 20/80 和 5/95 时，低温吸热峰为低共熔物的熔融峰，高温峰为剩余 RDX 的熔融峰。

· HMX 的分解峰温随着 RDX 含量增加而降低。

［备注］

· 我国学者的研究结果是[97]：RDX 分解产物对 HMX 分解的催化作用随着 RDX 含量增加而加深。当 RDX 即使只有 3%，HMX 热分解至少要提前 15℃发生；当含量达 15%时，HMX 的分解温度基本上与纯 RDX 相同。

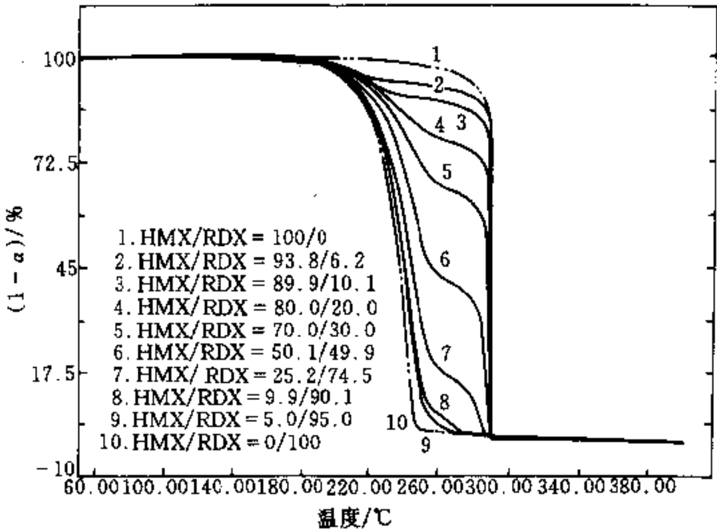


图 11-57 奥克托今和黑索今混合物的 TG 曲线[96]

试样名称、来源 同图 11-56；

试样量（1～2）mg；升温速率 10℃·min^{-1}；气氛 N_2 气；仪器 PETGA 仪

测试结果：

· 混合物的 TG 曲线介于纯 HMX 和纯 RDX 的 TG 曲线之间，呈两步失重。第 1 步失重的温度范围为（150～250）℃，在此温度范围内不同组成的失重量如下表所示：

$w(RDX)\cdot10^2$	0	4.0	8.1	11.9	20.0	30.0	49.9	74.8	90.1	95.0	100
α	0.9	4.2	8.2	11.9	19.5	29.1	49.5	71.1	85.6	88.5	94.1

·当 w(RDX)=50%或低于 50%时，在 150℃～250℃温区内，RDX 的质量分数与 α 之间有良好的相关性。当 w(RDX) 大于 50%时，随着 RDX 量增加，剩余量也增加。

·混合物第 1 步的分解是 RDX 的分解，其后是各组分中 HMX 均于相同温度下开始分解。斜率上的差别与 HMX 的含量有关。

［备注］

·上述 HMX 均于相同温度下开始分解的结果与文献［97］观点并不一致。

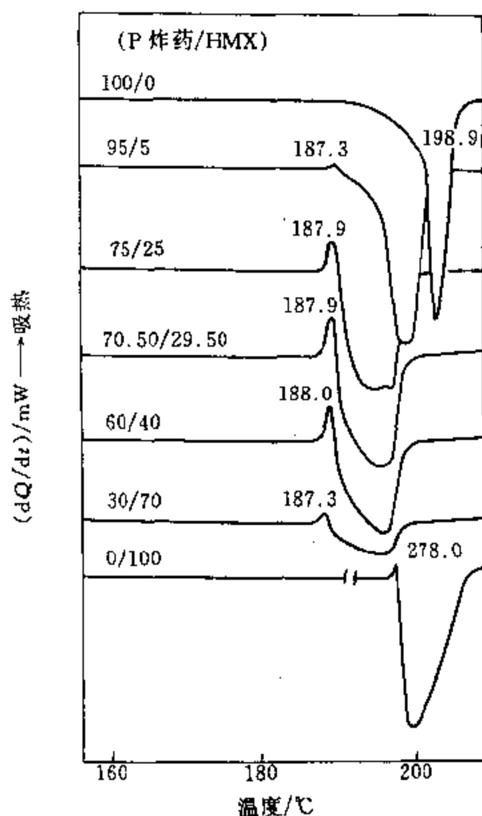


图 11-58　P 炸药和奥克托今混合物的 DSC 曲线[92]

试样名称　P 炸药❶，奥克托今（同图 11-39），以及两者不同质量比的混合物

试样量、升温速率、气氛、坩埚、仪器　同图 11-55

测试结果：

·放热峰是 P 炸药和 HMX 的分解峰。

·混合物的吸热峰是低共熔物的熔融。低共熔点是 187.9℃，其对应组成为 P 炸药/HMX 的质量比为 70.50/29.50［w(P 炸药)=70.50%，或 w(P 炸药)=74.98%］。

·P 炸药和 HMX 熔化时均伴随剧烈分解。

❶　P 炸药是一种硝胺化合物。按文献［93］，应是 662 炸药。

第三节 一硝基甲苯、硝基氯苯和间硝基苯胺的热分析曲线

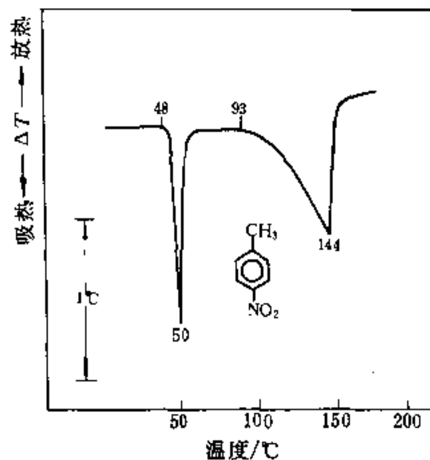


图 11-59 对硝基甲苯在静态空气中的 DTA 曲线

试样名称 对硝基甲苯，p-Nitrotoluene（p-MNT）；试样来源 实验室精制品，色谱纯

试样量 3.1mg；差热量程 ±50μV；记录纸速率 2mm·min^{-1}；仪器 LCT 仪

测试结果：

· 熔融峰 T_i 321K，T_e 322K，T_p 323K。

· 气化峰 T_i 366K，T_e 386K，T_p 417K。

［备注］

· 热性质[98] 稳定型的 T_m324.80K，不稳定型的 T_m317.7K，T_b511.4K。

· 构造异构体[98]：

名　称	T_m /K	T_b /K
邻硝基甲苯	262.7（α 型）；269.1（β 型）	494.9
间硝基甲苯	289.3	505.8

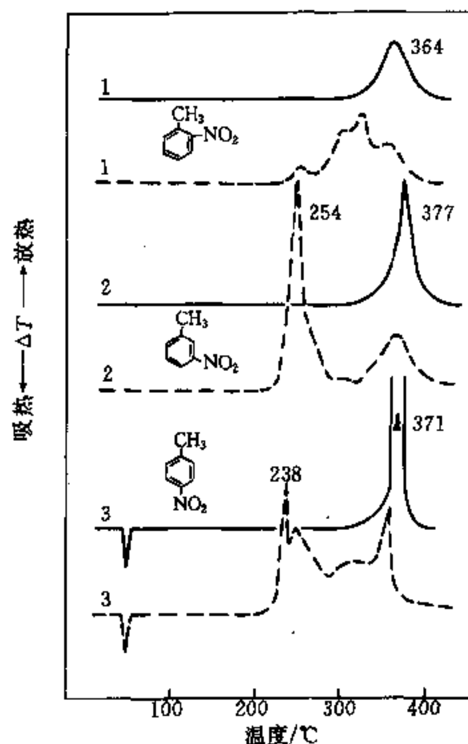


图 11-60 一硝基甲苯在 2.9MPa 表压力的氮气（直线）和氧气（虚线）气氛中的 DTA 曲线[14]

试样名称 1—邻硝基甲苯，o-Nitrotoluene（o-MNT），2—间硝基甲苯，m-Nitrotoluene（m-MNT），3—同图 11-6

试样量 5mg；升温速率 10℃·min^{-1}；坩埚和仪器同图 11-3

测试结果：

· 在 N_2 气中，分解峰 T_p 如下：1—637K，2—650K，3—644K。

· 在 O_2 气中，第 1 分解峰 T_p 如下：2—527K，3—511K。

· 曲线 3 的吸热峰为熔融过程。

［备注］

· 5mg 试样，升温速率 10℃·min^{-1}，4.9MPa 表压力的 He 气氛，测得的分解峰温度如下[14]：

名　称	T_i /K	T_p /K
o-MNT	593	637
m-MNT	599	650
p-MNT	603	644

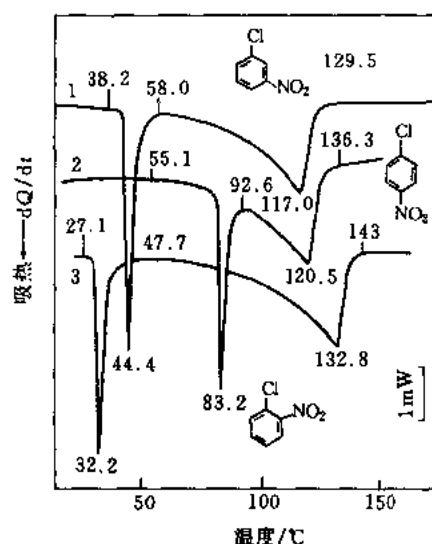


图 11-61　硝基氯苯在动态氮气中的 DSC 曲线

试样名称　1—间硝基氯苯，*m*-Nitrochlorobenzene；2—对硝基氯苯，*p*-Nitrochlorobenzene；3—邻硝基氯苯，*o*-Nitrochlorobenzene

试样量　1—0.972mg，2—0.842mg，3—0.680mg；仪器　岛津 DSC-50 仪

测试结果：

· 熔融峰和气化峰如下表：

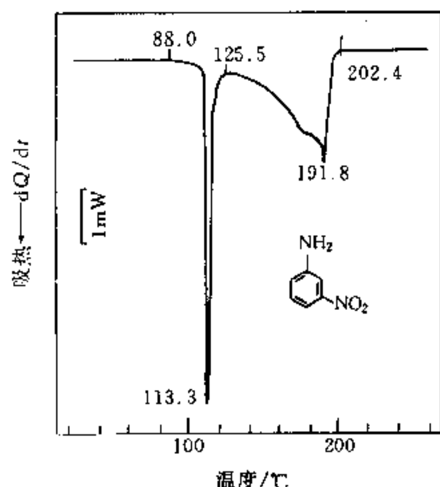
试样号	熔融峰			气化峰	
	T_i /K	T_e /K	T_p /K	T_i /K	T_p /K
1	311.32	316.21	317.50	331.10	390.13
2	328.25	355.43	356.38	365.76	393.60
3	300.22	303.90	305.39	320.85	405.90

［备注］

· 热性质：

试样号	T_m /K	T_b /K
1	319[99]	508[99]；508～509[100]
2	356[99]；356.8[100]	515[99]
3	305.7[99]；308[100]	518[99]；519[100]

· 二硝基氯苯（DNCB）有 6 种异构体[101]。其中 2,4-二硝基氯苯有 3 种晶型，稳定型的 T_m326.6K（α 型），不稳定型的 T_m316K（β 型）、300K（γ 型）；2,6-二硝基氯苯有 2 种晶型，T_m 分别为 365K、313K；3,4-二硝基氯苯有 3 种晶型，T_m 分别为 309.5K、310.3K 和 301K。



试样名称 间硝基苯胺，*m*-Nitroaniline

试样量 0.980mg；仪器 岛津 DSC-50 仪

测试结果：

· 熔融峰 T_i 361.13K，T_e 385.29K，T_p 406.45K。

· 气化峰 T_i 398.69K，T_a 464.96K，T_f 475.55K。

［备注］

· T_m 387K[102]。

· 构造异构体的 T_m 邻硝基苯胺 344.7K，对硝基苯胺 421K[102]。

图 11-62 间硝基苯胺在动态氮气中的 DSC 曲线

第四节 起爆药及钼铬酸钡高氯酸钾延期药的热分析曲线

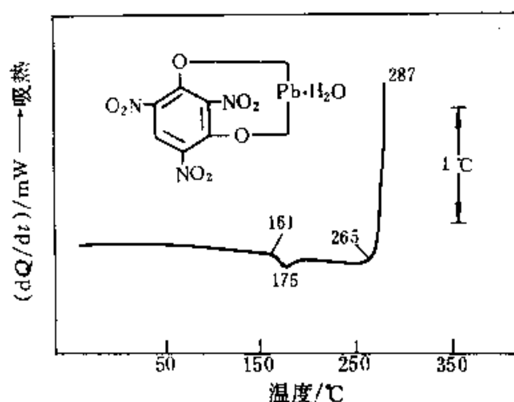


图 11-63 三硝基间苯二酚铅在静态空气中的 DTA 曲线（Ⅰ）[103]

试样名称 三硝基间苯二酚铅，斯蒂酚酸铅，Lead Styphnate，Lead 2,4,6-trinitroresorcinate（LTNR）；试样来源 钠盐法制得的中性结晶，实验室制品

试样量 5.4mg；装样方式 底部填 α-Al_2O_3，试样装于中心；差热量程 ±25μV；测温量程 10mV；升温速率 5℃·min^{-1}；记录纸速 60mm·h^{-1}；气氛 静态空气；热电偶类型 铂-铂铑 10；仪器 北京光学仪器厂 4.1 型示差精密热天平

测试结果：

· 脱结晶水峰 T_i 434K；T_p 448K。

· 分解峰 T_i 538K；T_p 560K（爆发，有爆炸声）。

［备注］

· 6.5mg 试样，用 102.3mg α-Al_2O_3 稀释后，测定中不发生爆发反应[103]；直接用 1.6mg 试样测定，也不发生爆发反应，但脱结晶水峰不易观察到[104]。

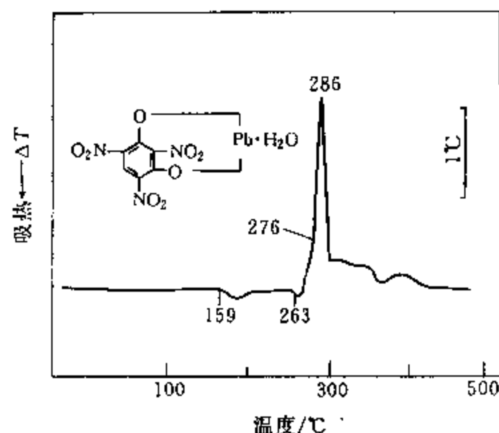


图 11-64 三硝基间苯二酚铅在静态空气中的 DTA 曲线（Ⅱ）[105]

试样名称、结构式、来源 同图 11-63

试样量 10.3mg；稀释比［w(试样:参比物)］1:10，底部填 130mgα-Al_2O_3；差热量程 ±50μV；测温量程 10mV；升温速率 5℃·min；记录纸速率 60mm·min^{-1}；热电偶类型 铂铑 10-铂；坩埚材料 铂（ϕ7.5mm×18mm）；仪器 北京光学仪器厂 4.1 型示差精密热天平

测试结果：

· 脱结晶水峰 T_i 432K；T_p 442K。

· 分解峰 T_i 532K；T_e 547K；斜率温度 549K；T_p 559K。

· 到 485℃的 α 为 52.4%，剩余物为 PbO。

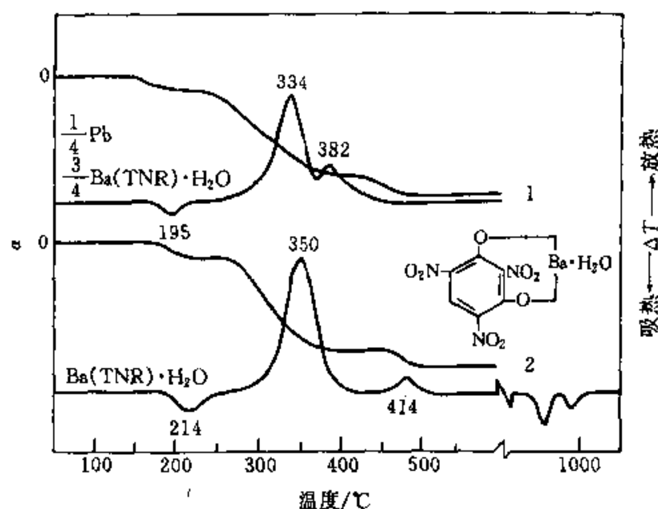


图 11-65 三硝基间苯二酚钡及其与三硝基间苯二酚铅的复盐在静态空气中的 DTA-TG 曲线[106]

试样名称 1—三硝基间苯二酚钡和三硝基间苯二酚铅的复盐（¼Pb¾Ba（TNR）·H_2O），Double salt obtained by Ba(TNR)·H_2O and Pb(TNR)·H_2O； 2—三硝基间苯二酚钡，Barium Styphnate，Barium 2,4,6-trinitroresorcinate

试样来源 均系薄片状 0.3×0.3×0.1mm 的单晶

试样量 约 1mg；升温速率 10℃·min^{-1}；差热量程 ±25μV；测重量程 2mg；测温量程 5mV；记录纸速率 15mm·min^{-1}；气氛 静态空气；仪器 北京光学仪器厂 LCT-1 型差热天平

测试结果：

· 脱结晶水和分解峰如下表：

试样号	脱结晶水峰	分解峰	失重 T_i /K ~ T_f /K	
	T_p /K	T_p /K	失水	分解
1	487	623	477 ~ 519	607 ~ 671
2	468	607	446 ~ 502	561 ~ 632

［备注］

· 试样 1 升温到 528℃的分解产物为 $BaCO_3$，PbO，C；试样 2 升温到 507℃的分解产物为 $BaCO_3$[106]。

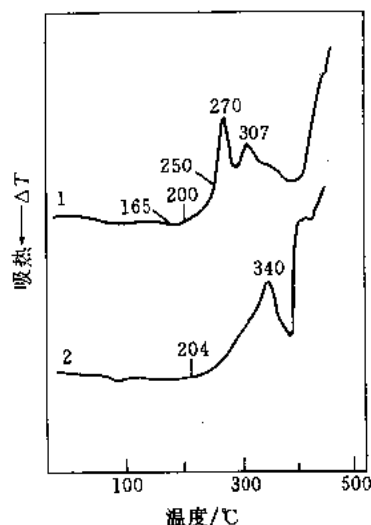


图 11-66 表面包覆虫胶的三硝基间苯二酚铅及虫胶在静态空气中的 DTA 曲线[105]

试样名称 1—表面包覆虫胶的三硝基间苯二酚铅，Lead trinitro-resorcinate of coating with shellac；2—Shellac；试样成分 LTNR/Shellac 的质量比为 1:1；试样来源 1—实验室制品，2—昆虫 67-1

试样量 1—18.0mg，2—14.2mg；测试条件及仪器 同图 11-64

测试结果：

· 1 号试样的脱结晶水和分解峰 脱结晶水峰 T_i 438K，T_p 452K；主分解峰 T_i 473K，斜率温度❶523K，T_p 543K。

· 2 号试样的分解峰 T_i 477K，T_p 613K。

· 与纯品 LTNR 相比（见图 11-64），1 号试样的 T_i 和 T_p 均降低。

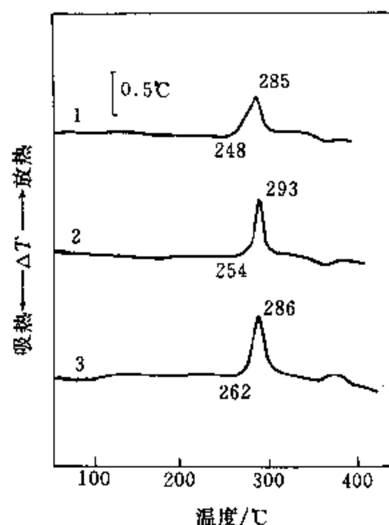


图 11-67 三硝基间苯二酚铅及表面包覆虫胶石墨或沥青后的 DTA 曲线[104]

试样名称 1—沥青三硝基间苯二酚铅，LTNR Coating with bitumen；2—石墨三硝基间苯二酚铅，LTNR Coating with shellac and graphite；3—三硝基间苯二酚铅，同图 11-63

试样成分 1—三硝基间苯二酚铅/沥青的理论质量比为（97.3～95.5）：（2.7～4.5），2—三硝基间苯二酚铅/虫胶/石墨的理论质量比为 96.2:2:8，3—中性结晶（钠盐法）

试样量 1—1.5mg，2—1.6mg；3—1.6mg，1、2、3 均过 100 目筛；装样方式 铂坩埚（ϕ7.5mm×18mm）底部填约 190mg 的 α-Al_2O_3，试样装于中心，上面覆盖约 140mg 的 α-Al_2O_3；参比物约 330mg α-Al_2O_3；差热量程 ±250mV；测温量程 20mV；升温速率 5℃·min^{-1}；记录纸速率 60mm·h^{-1}；气氛 静态空气；热电偶类型 镍铬-镍硅；仪器 北京光学仪器厂 4.1 型示差精密热天平

测试结果：

· 分解峰 1—T_i 521K，T_p 558K；2—T_i 527K，T_p 566K；3—T_i 535K，T_p 559K。

［备注］

· 热安定性 （107.5±2.5）℃、48h、2.0g 试样，1 的 α 为 0.12%，2 的 α 为 0.14%，3 的 α 为 0.09%；100℃ 48h 的 VST❶ 结果如下：1—4.19ml·g^{-1}，2—0.57ml·g^{-1}，3—0.27ml·g^{-1}。

❶ VST 是真空安定性试验的英文缩写。该法是将定量试样置于专用仪器中，在小于 666.6Pa（5mmHg）的初始真空、规定的温度和加热时间条件下，以 0℃、101.1kPa 压力下气体产物的体积表示。以下同。

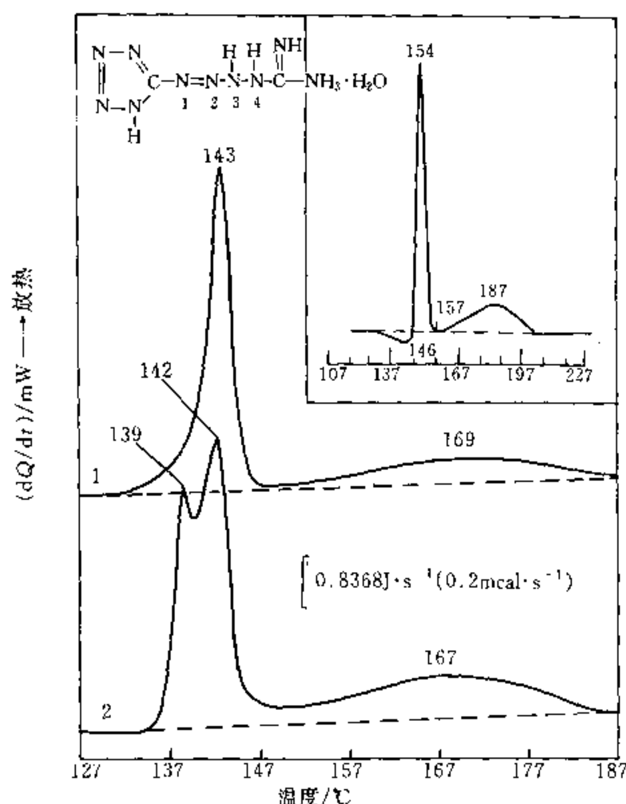


图 11-68 四氮烯在密封坩埚（1）和非密封坩埚（2）中测得的 DSC 曲线[107]

（右上图是非密封坩埚升温速率 19.98℃·min⁻¹时测得的曲线）

试样名称　四氮烯，特屈拉辛，1-(1,2,3,4-四唑基)-4-脒基-1-四氮烯水合物，Tetrazene，Tetracene，1-(1,2,3,4-tetrazolyl)-4-amidino-1-tetrazene hydrate；试样来源　伍尔维奇兵工厂 E.R.D.E.提供，代号 RD1357，B 型

试样量　(0.2～2)mg；升温速率　5.04℃·min⁻¹；气氛　动态 Ar 气，压力 168kPa；坩埚　1—密封铝坩埚，2—铝坩埚，试样上加铝盖，不密封；仪器　PE DSC-2 仪

测试结果：

· 曲线 1　分解峰 T_p416K；分解产物的分解峰 T_p442K。

· 曲线 2　分解峰 T_{p1}412K（肩峰，第一峰），T_{p2}415K；分解产物的分解峰 T_p440K。

· 右上小图表明：吸热峰 T_p419K；分解峰 T_p428K；分解产物的分解峰 T_p461K。与曲线 1、2 相比，分解峰变得陡峭。

［备注］

· 用质谱仪研究了升温过程中的分解产物[107]，测得与右上小图吸热峰（峰温 146℃）相对应的产物为 H_2O。用光学显微镜观察第 1 分解峰，即 2 的肩峰的分解产物，发现试样中存在非常粘稠的液相物。对这一液相物的归属，有人认为是四氮烯在接近爆炸温度时发生了熔融，但 Patel 等[107]认为尚不能肯定是熔融的试样或还是它的液体分解产物。

· 用密封坩埚，β 为 19.88℃·min⁻¹测定[107]，得分解峰 T_p428K，分解产物的分解峰 T_p461K，而与右上小图的结果相一致。这说明快速升温条件下，坩埚密封与否，所得结果将趋于一致。当升温速率降至 0.624℃·min⁻¹，在（394～404）K 之间形成带肩的平坦峰，而且第 2 峰的峰高小于第 1 峰的峰高。

· 用 X-射线分析了分解峰的剩余物后[107]，发现分解产物中除了有液体物质外还有固体物质。这些物质在高温下将

发生放热分解，形成分解产物的分解峰（第3峰）。它们的分解产物会升华。

·加热到75℃四氮烯仍是安定的，超过75℃，则引起分解；75℃、10d，α为8%，结晶呈黄色，但仍具爆炸性；加热到85℃左右，试样变褐色；85℃ 20d，α为20%；85℃下长期加热，将变为不具爆炸性的物质[108]。

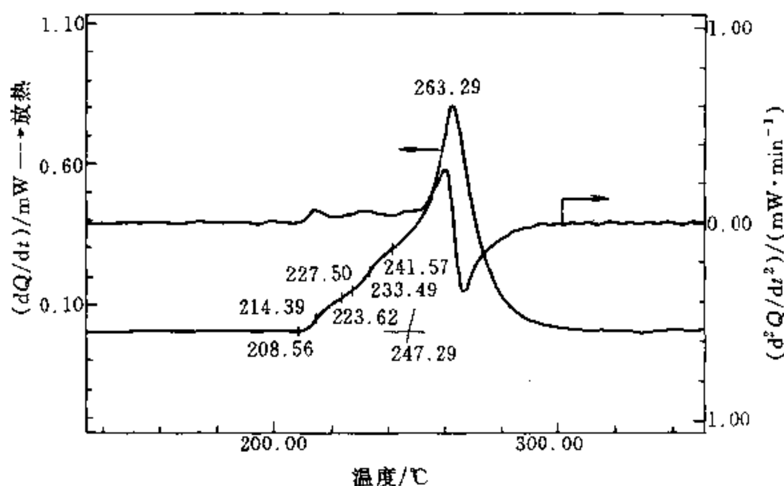


图11-69　碱式苦味酸铅与叠氮化铅复盐的DSC曲线

试样名称　碱式苦味酸铅与叠氮化铅复盐❶，Double salt primary explosive of lead pic rate and lead azide

试样来源　工业品

试样量　0.251mg，过100目筛，升温速率　5.0℃·min^{-1}；坩埚　敞口铝坩埚；气氛　N_2气，流速40ml·min^{-1}；仪器　岛津DSC-50仪

测试结果：

·分解峰　T_i 481.71K，T_p 536.44K；由主分解峰得的 T_e 520.44K。

·自起始分解温度至开始快速分解温度（约253℃），其间经历约3个缓慢分解过程，使分解峰形成连续的台阶状肩峰，反映在微分DSC曲线上，则可见到3个小峰。最终是主分解峰。

［备注］

·100℃ 48h的VST结果如下：0.34ml·g^{-1}[109]。

❶　这一复盐简称K·D起爆药。对特定制备工艺，所得复盐实验式可能为$C_6H_2(NO_2)_3OPbOH·Pb(OH)N_3·2Pb(N_3)_2$。

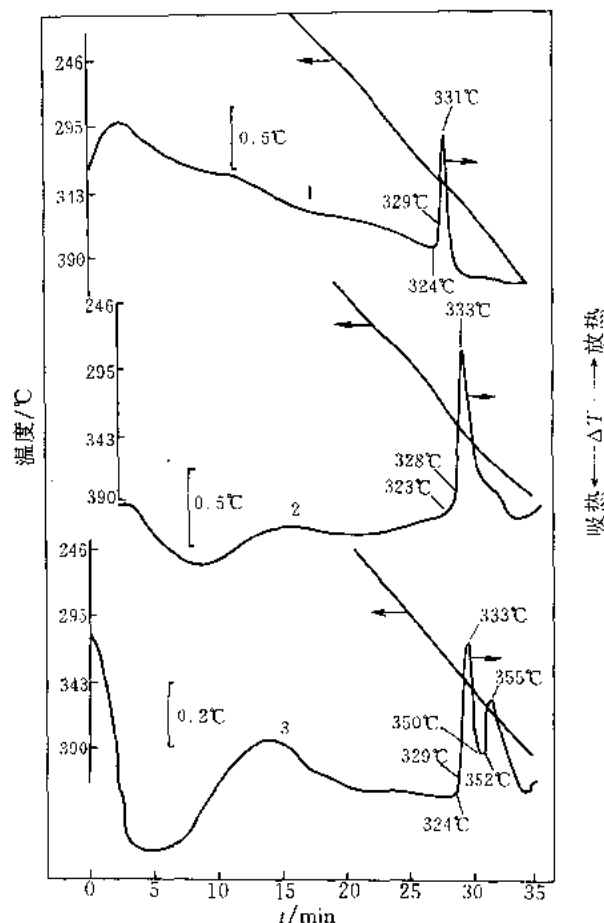


图 11-70 RD1333 叠氮化铅在不同气氛中的 DTA 曲线[110]

试样名称 RD1333 叠氮化铅，Lead Azide RD1333；分子式 $Pb(N_3)_2$ ❶；试样来源 Du Pont Lot 51-49，纯度 98.43%

试样量 1—0.7mg，2—0.6mg，3—0.5mg；升温速率 10℃·min⁻¹；气氛 1—通过新鲜 P_2O_5 柱的压缩空气，每升空气中残余水 2×10^{-5}mg，流速 30ml·min⁻¹，2—N_2 气，流速 30ml·min⁻¹，3—Ar 气，流速 6ml·min⁻¹；坩埚材料 钢（ϕ3.6mm×5.72mm）；参比物 石英；热电偶类型镍铬-镍铝型热电偶；仪器 Deltatherm Ⅲ DTA 附件

测试结果

· 在 3 种气氛中 DTA 曲线的特征温度如下表所示：

试样号	峰 1			峰 2			备 注
	T_i /K	T_{Si} /K	T_p /K	T_i /K	T_{Si} /K	T_p /K	
1	597	602	604				无峰 2
2	596	601	606				无峰 2
3	597	602	604	623	625	628	出现峰 2 的原因是 Ar 气流速较慢[110]

· 峰 1 为叠氮化铅的分解；峰 2 为碱式叠氮化铅（basic lead azide）❷ 的分解。

［备注］

· 叠氮化铅是白色固体结晶[111]，有两种同素异形体[112]：一种是斜方晶型（α 型，俗称短柱状结晶），另一种是单斜晶型（β 型，俗称针状结晶）。但有人提出有四种多晶体[111]。α 型是稳定晶型[112]。实际使用的工业叠氮化铅是 α 型晶体。叠氮化铅常简称为氮化铅。

❶ 文献［111］认为结构式为：N≡N⇀N—Pb—N═N≡N。

❷ 叠氮化铅与来自气氛中的水分发生水解反应生成碱式氮化铅。

·长薄片带状 β 叠氮化铅单晶(5mm×200μm×30μm;由扩散法制得),其 DSC 曲线上仅有一个峰[113]。

·当用于干燥压缩空气的干燥剂明显失效时,例如 P_2O_5 干燥柱已使用一天之久,或者使用碱石棉干燥(其干燥效率每升空气中残留水为 0.16mg),这时 DTA 曲线❶ 上不仅可观察到叠氮化铅的分解峰(第 1 峰),而且还可观察到碱式氮化铅的分解峰[110]。

·当氮气流速 20ml·min⁻¹,5.00mg 试样、升温速率 1.35℃·min⁻¹,或 2.66mg 试样、升温速率 2.75℃·min⁻¹,测定中均发生爆发反应(exploded),前者的 T_{Si}301℃,后者的 T_{Si}312℃;但在 3.28mg 试样、升温速率 1.40℃·min⁻¹,或者 1.70mg 试样、升温速率 10.5℃·min⁻¹,测定中仅分解,这时它们的 T_{Si}和 T_p分别为 301℃、305.5℃与 329.5℃、336.0℃[110]。

·在 10℃·min⁻¹的升温速率和气体流速 30ml·min⁻¹的不同气氛中叠氮化铅的临界质量❷ 如下表所示[110]:

气氛类型	临界质量/mg	爆发温度①/℃	备注
压缩空气	8.0	329	
干燥 O_2	2.0	333	每升 O_2 中残余水 1×10^{-5}mg
通过碱石棉的压缩空气	2.0	331	
通过 P_2O_5 的压缩空气	0.9	333	
干燥 N_2	0.7	324	商品级气瓶 N_2
干燥 CO_2	0.7	330	完全干燥级
干燥 Ar	0.7	323	商品级气瓶 Ar

① 原文献为 Temperature at explosion.

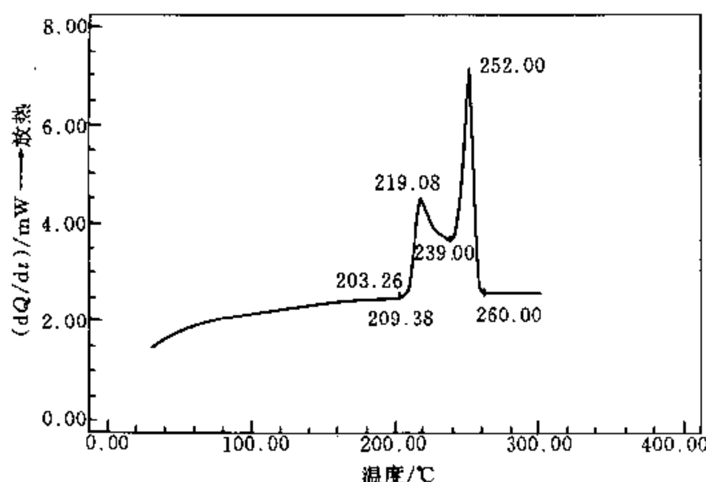


图 11-71 硝酸三肼合二价镍在动态氮气中的 DSC 曲线❸

试样名称 硝酸三肼合二价镍,硝酸肼镍,Trihydrazine Nikel(Ⅱ)Nitrate;分子式 $NiH_{12}N_8O_6$(配位式($Ni(N_2H_4)_3)(NO_3)_2$));试样来源 实验室合成,纯度约 99.6%

试样量 0.207mg;升温速率 10℃·min⁻¹;坩埚 敞口铝坩埚;仪器 岛津 DSC-50 仪

测试结果

·分解峰 T_i 476.41K;T_e 482.53K;T_{p1} 492.23K;T_{p2} 525.15K;T_f 533.15K。

---

❶ 使用 P_2O_5 的实验条件为:试样量 0.7mg;升温速率 10℃·min⁻¹,空气流速 30ml·min⁻¹。使用碱石棉的实验条件为:试样量 1.8mg,升温速率 10℃·min⁻¹,空气流速 30ml·min⁻¹。

❷ 临界质量(critical mass)是指以确定的加热速率,在标准坩埚中,即在确定的和特殊的条件下,发生爆发(explosion)反应的最小试样量[110]。它是实验炸药的一种感度的量度。原文献还列有:气氛 Open、流速为 0 的临界质量为 11.0mg。疑文献中 Open 应是 Open to the air,因此所指的气氛应是静态空气。

❸ 承南京理工大学朱顺官合成试样并提供曲线。

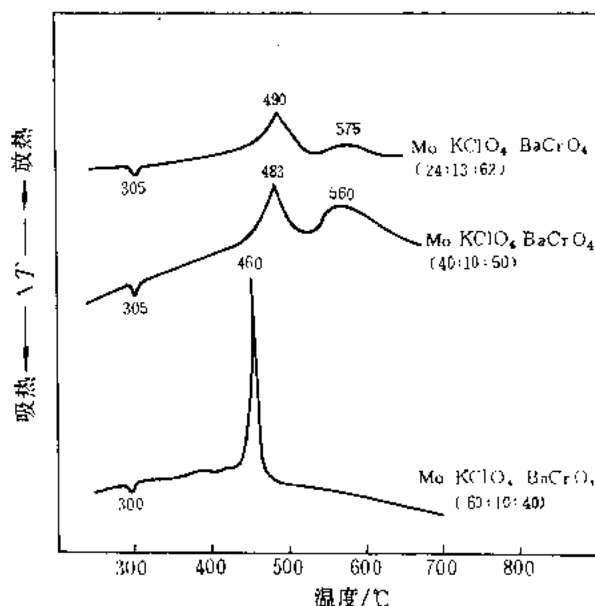


图 11-72 钼铬酸钡高氯酸钾系延期药的 DTA 曲线[114]

试样名称 钼铬酸钡高氯酸钾系延期药，Mo-$BaCrO_4$-$KClO_4$ 延期药，Molybdenum/Barium Chromate/Potassium Perchlorate Delay System

试样来源 钼粉纯度 99.9%，平均粒径 3μm；$KClO_4$，纯粉，平均粒径 42μm；$BaCrO_4$，化学纯，平均粒径 1.1μm；混合物为由组分精确称量后过 5 次 120BS 筛混合而成

试样量 小于 5mg；升温速率 10℃·min⁻¹；气氛 N_2 气，50mL·min⁻¹；仪器 Du Pont 990 仪的 942DTA

测试结果：

- 305℃左右的峰为 $KClO_4$ 的晶型转变峰。
- 305℃以后的放热峰为固体状态的反应峰。其中第 1 放热峰归因于 Mo 和 $KClO_4$ 之间的反应（$4Mo + 3KClO_4 \longrightarrow 4MoO_3 + 3KCl$；$\Delta H = -3025.3kJ$），第 2 放热峰归因于 Mo 和 $BaCrO_4$ 间的反应（$Mo + 2BaCrO_4 \longrightarrow MoO_3 + 2BaO + Cr_2O_3$；$\Delta H = -394.2kJ$）及 BaO 和 MoO_3 化合为 $BaMoO_4$（$BaO + MoO_3 \longrightarrow BaMoO_4$；$\Delta H = -251.1kJ$）的结果。
- 随着钼含量的增加，第 2 个放热峰越向第 1 个放热峰靠拢。
- 经测定证实的反应产物是 $BaMoO_4$、Cr_2O_3、KCl 和剩余的 Mo。

第五节 枪炮火药和黑火药的热分析曲线

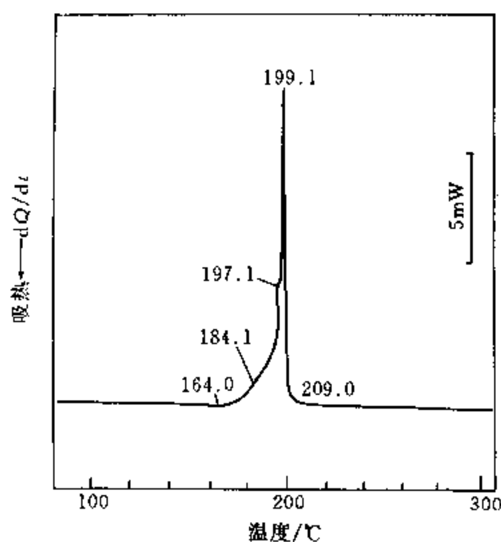


图 11-73 2/1 樟单基药在动态氮气中的 DSC 曲线

试样名称　2/1 樟单基药，2/1 Single Base Propellant of Desensitizing；试样成分　硝化纤维素（硝化度 209.0ml·g^{-1}）约 91%，二苯胺 1.0%～2.0%，樟脑≯1.8%，石墨≯0.4%，其他；试样来源　工业品

试样量　0.830mg；仪器　岛津 DSC-50 仪

测试结果：

- 起始分解温度 T_i 437.11K，爆发温度 470.27K，T_p 472.21K。
- 自 163.96℃开始缓慢分解，并形成一个不太明显的肩峰。肩峰峰温 184.14℃。

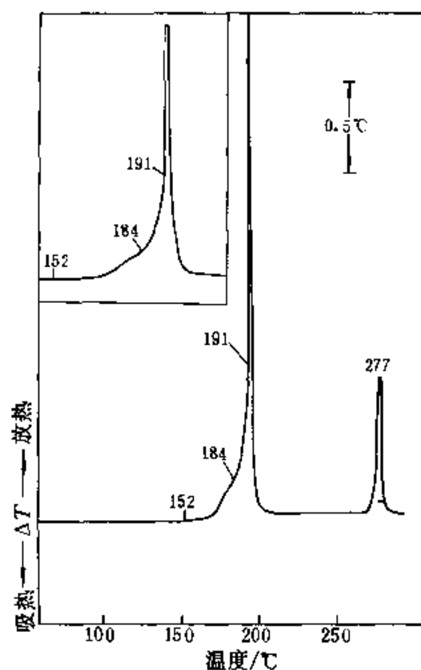


图 11-74　4/7 单基药在静态空气中的 DTA 曲线

（左上角小图是 3.0mg 试样、记录纸速率 15mm·min^{-1}，其他实验条件相同时的 DTA 曲线的局部图）

试样名称　4/7 单基药，4/7 Single Base Powder；试样成分　硝化纤维素（硝化度≥208.0ml·g^{-1}）95%～96%；二苯胺 1%～2%；总挥发分　≯3.5%；试样来源　工业品，常温存贮近 10a

试样量 2.0mg

测试结果：

- 起始分解温度 T_i 425K；爆发温度 464K。
- 分解产物产生的放热峰的峰温 T_p 550K。
- （152～184）℃是初始缓慢分解温区，并形成肩峰。

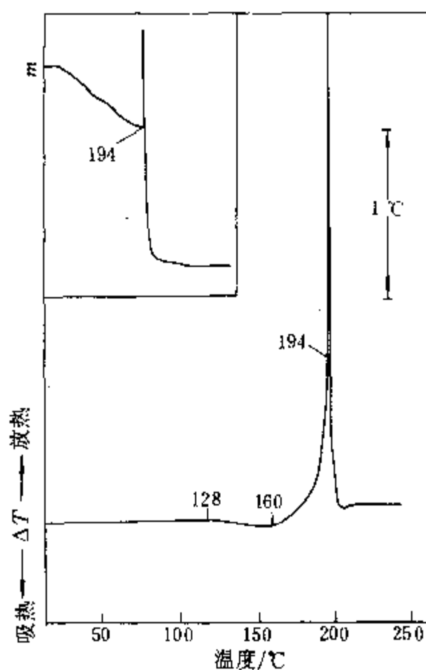


图 11-75　双芳-3 火药在静态空气中的 DTA 曲线

（左上角小图是量程为 10mg 时与 DTA 联用测得的 TG 曲线）

试样名称　双芳-3，SF-3 Double Base Propellant；试样成分　3 号硝化棉 56%，硝化甘油 26.5%，中定剂 3.0%，其他

试样量　2.0mg；仪器　LCT 仪

测试结果：

- 起始吸热温度 T_i 401K。
- 吸热峰的峰温 T_p 433K。
- 爆发温度 194℃。
- 194℃前呈缓慢多步失重，194℃转入急速增重❶和失重。

❶　硝化纤维素和某些火药也有类似现象。这或许与试样释放气体产物过程中改变了天平平衡状态有关，因而可能是表观增重。

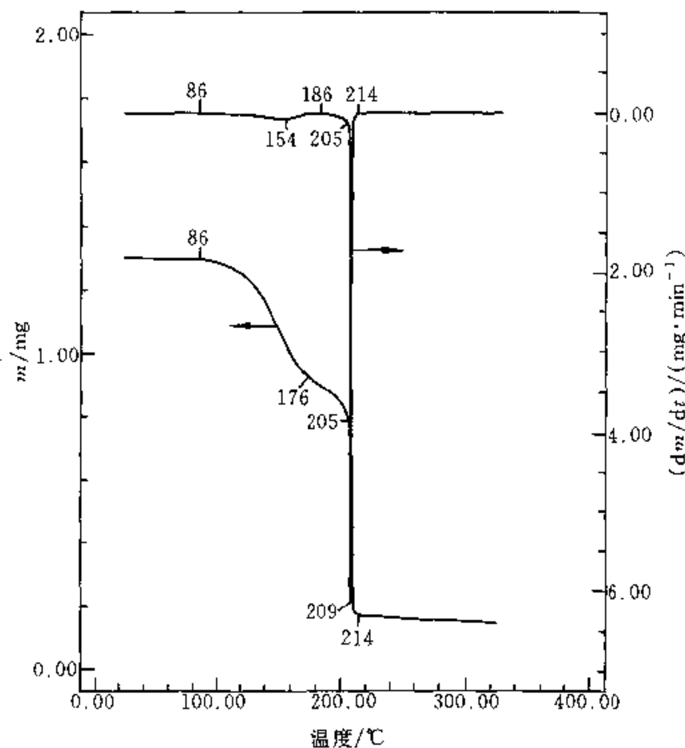


图 11-76　双芳-3 火药在动态氮气中的 TG-DTG 曲线

试样名称、成分　同图 11-75

试样量　1.194mg；气氛、升温速率同图 11-33；坩埚材料　铂；仪器　岛津 TGA-50 仪

测试结果：

·约在 205℃之前 TG 曲线呈两步缓慢失重，T_{i1}约 359K，T_{i2}约 459K。急速失重温度区间为（205～210）℃。至 205℃ α 约 41%；至 214℃ α 约 93%。

·在 DTG 曲线上，(86～186)℃间有一个缓慢变化的平坦峰，并于 186℃转入第 2 步失重，其中急速分解部分形成一个极其尖锐的峰，其始点温度 205℃，峰温 209℃，结束温度 214℃。

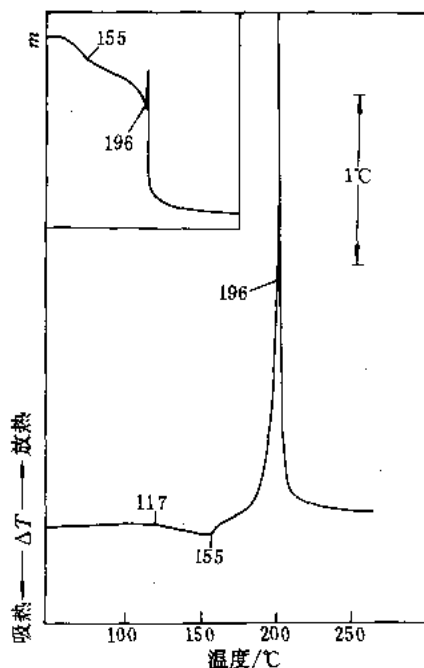


图 11-77　双迫带状火药在静态空气中的 DTA 曲线

（左上角小图是量程为10mg时与DTA联用测得的TG曲线）

试样名称　双迫带状火药，Ribbon double base propellent used in mortar projectile；试样成分　3号硝化棉58.5%，硝化甘油40%，中定剂0.8%，其他；试样来源　工业品

试样量　2.0mg；仪器　LCT仪

测试结果：

- 吸热始点温度 T_i 390K。
- 吸热与放热平衡点温度 428K。
- 爆发温度 196℃。
- 196℃前基本呈两步失重，196℃转入急速增重和失重。

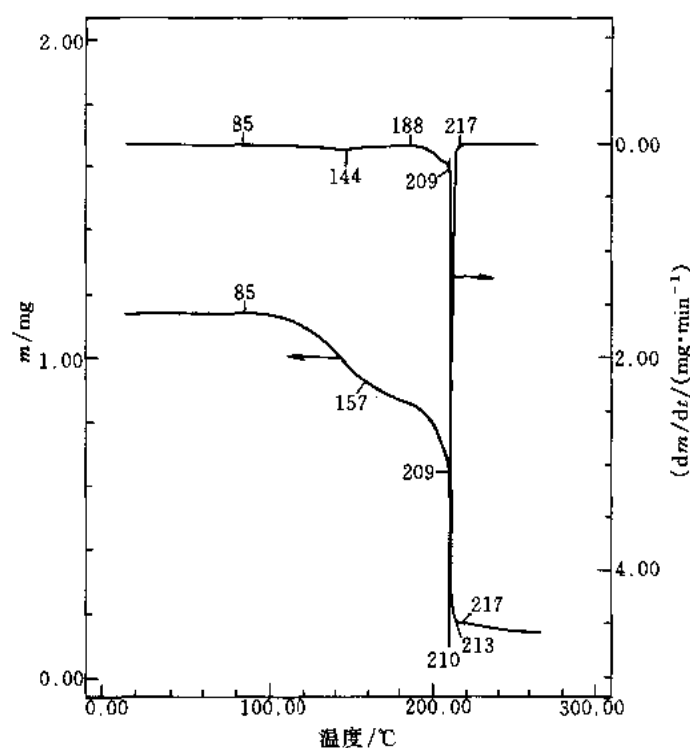


图 11-78　双迫带状火药在动态氮气中的TG-DTG曲线

试样名称、成分　同图 11-77

试样量　1.041mg；升温速率、气氛、坩埚　同图 11-76；仪器　岛津 TGA-50 仪

测试结果：

·约在209℃之前呈两步缓慢失重，T_{i1}约358K，T_{i2}约461K。急速失重温度区间为（209～213）℃。至188℃ α28%；至209℃ α51%；至217℃ α93%；至266℃ α96%。

·在DTG曲线上，(85～188)℃间有一缓慢变化的平坦峰，并于188℃转入第2步失重，其中急速分解部分形成一个极其尖锐的峰，其始点温度约209℃，峰温约210℃，结束温度217℃。

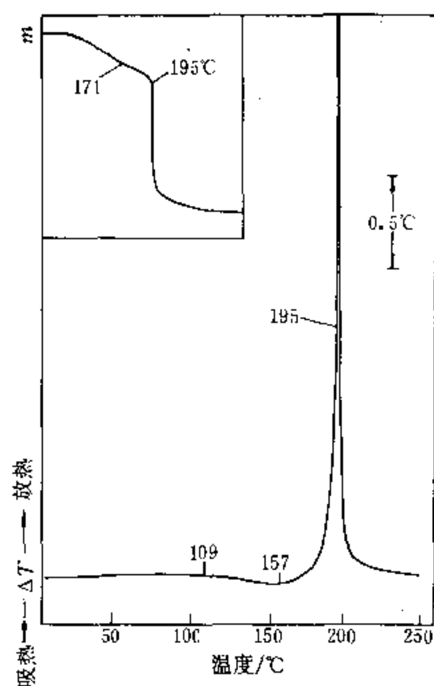


图 11-79　硝基胍火药在静态空气中的 DTA 曲线

（左上角小图是量程为 10mg 时与 DTA 联用测得的 TG 曲线）

试样名称　硝基胍火药，Triple base propellent containing nitroguanidine；试样成分　皮罗棉 28%，硝化甘油 22.5%，硝基胍 47.7%，安定剂等；试样来源　工业品

试样量　2.0mg；仪器　LCT 仪

测试结果：

· 吸热始点温度 T_i 382K。

· 吸热峰的峰温 T_p 430K。

· 爆发温度 195℃。

· 195℃前呈两步失重，195℃转入急速失重。

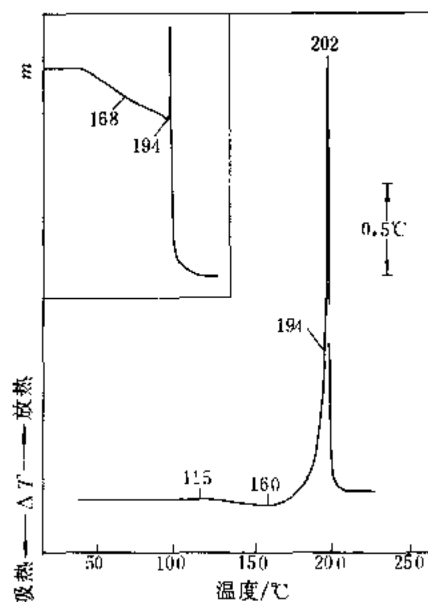


图 11-80　太根火药在静态空气中的 DTA 曲线

（左上角小图是量程为 10mg 时与 DTA 联用测得的 TG 曲线）

试样名称　太根火药，Triple base propellent containing TAGEN；试样成分　硝化棉 65.5%，太根（硝化三乙二醇）11%，硝化甘油 21%，中定剂等；试样来源　工业品

试样量　2.0mg；仪器　LCT 仪

测试结果：

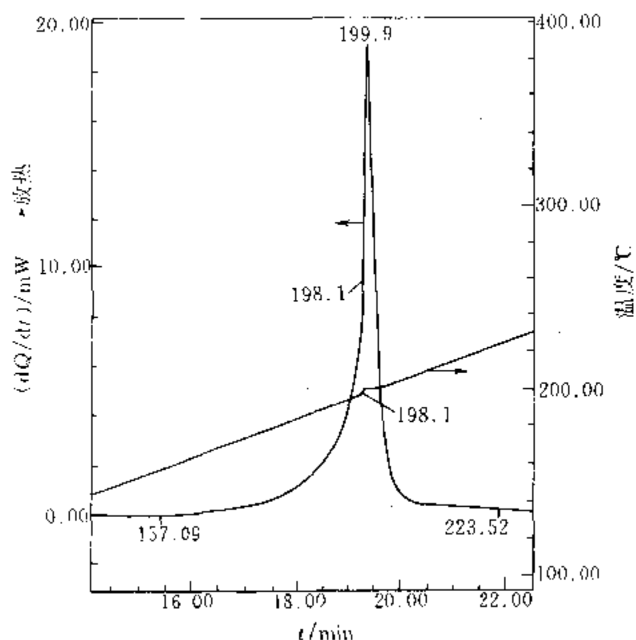
· 吸热始点温度 T_i 388K。

· 吸热峰的峰温 T_p 433K。

· 爆发温度 194℃。

· 分解峰的峰温 T_p 475K。

· 194℃前呈两步缓慢失重，194℃转入急速增重和失重。



试样名称、试样成分、来源　同图 11-80

试样量　0.892mg；仪器　岛津 DSC-50 仪

测试结果：

· 分解峰　T_i430.24K，爆发温度约 472.7K，T_p473.14K；T_f496.67K。

图 11-81　太根火药在动态氮气中的 DSC 曲线

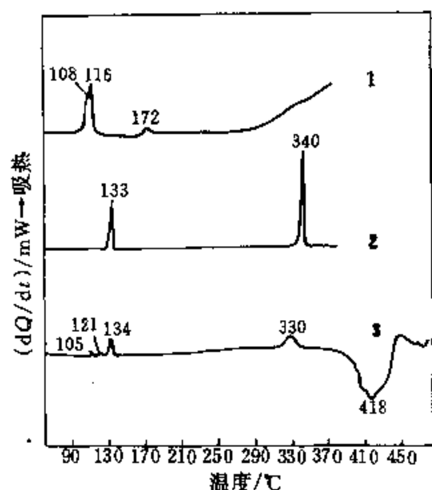


图 11-82　黑火药及其组分硝酸钾和硫的 DSC 曲线[115]

试样名称　1—硫，Sulfur；2—硝酸钾，Potassium Nitrate；3—黑火药，Black Powder

试样分子式或成分　1—S，2—KNO_3，3—KNO_3/C/S 的质量比 = 75∶15∶10；试样来源　1—Aldrich 化学公司，纯度 99.999%，2—BDH 公司，纯度 99.5% 以上，3—型号 G40，来自 U. K. 试样量　1—5mg，2—3.2mg，3—1mg；升温速率　20℃·min^{-1}；记录量程　20；坩埚类型　密封型（卷边压制）铝质；参比物　空载（带盖）；净化气氛　N_2 气，压力 13.8kPa；仪器　PE DSC-2 型仪

测试结果：

· 硫的特征温度如下表：

特征温度		备　注
T_i /K	T_p /K	
368	381	正交晶→单斜晶；吸热。T_i 均为估
	389	读值熔化；吸热
433	445	液-液转变；吸热

· 硝酸钾的特征温度如下表：

特征温度		备　注
T_i /K	T_p /K	
403	406	晶型转变（$\alpha \to \beta$）；吸热，T_i 为估读
603	613	值熔化；吸热

· 黑火药的特征温度如下表：

T_p　/K	备　注
378	硫的晶型转变；吸热
394	硫的熔化；吸热
407	硝酸钾的晶型转变
603	硝酸钾的熔化

· (390～450)℃的放热峰是由黑火药组分间反应引起的。

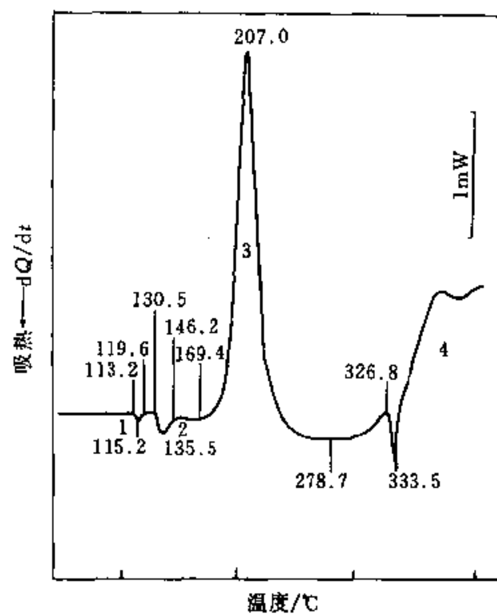


图 11-83　奔纳火药在动态氮气中的 DSC 曲线

试样名称　奔纳火药，Benite；试样成分　黑火药/硝化棉的质量比为 60/40；试样来源　工业品

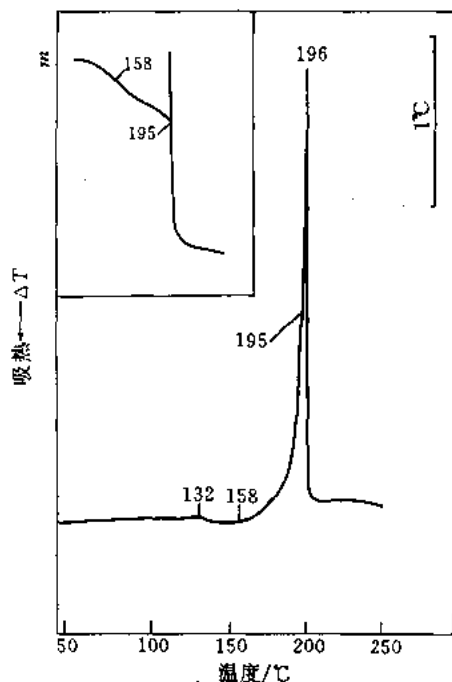
试样量　0.668mg；仪器　岛津 DSC-50 仪

测试结果：

・DSC 的特征温度如下表：

峰号	T_i /K	T_p /K	备　　注
1	386.35	388.32	S 的熔融
2	403.63	408.62	KNO_3 的晶型转变
3	442.58	480.13	硝化棉的分解
4	551.84		组分间的反应；333.45℃处的峰是 KNO_3 的熔融

第六节 固体火箭推进剂的热分析曲线



(左上角小图是量程为 10mg 时与 DTA 联用测得的 TG 曲线)

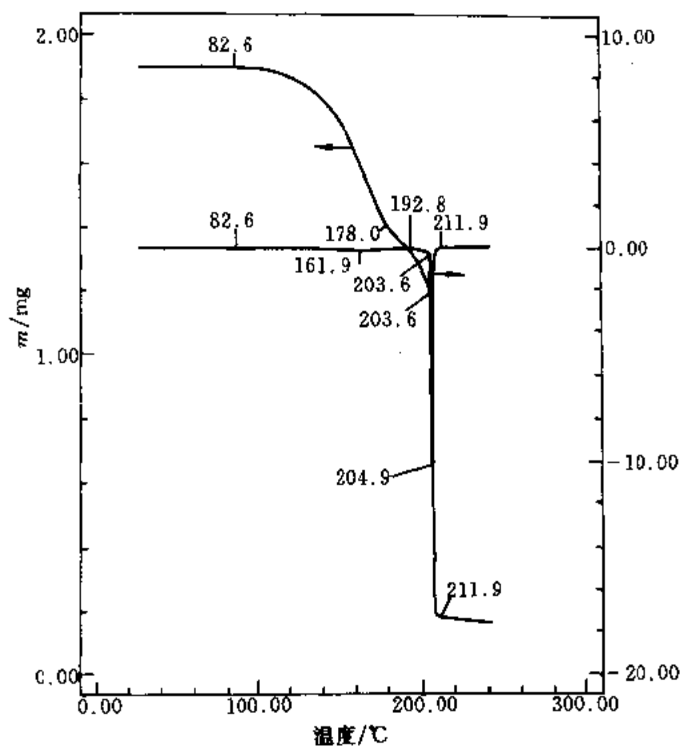
试样名称 双铅-2 火药，SQ-2Double Base Propellant；试样成分 硝化棉 59.2%，硝化甘油 25.3%，2 号中定剂 2.9%，其他；试样来源 标准试样

试样量 2.0mg；仪器 LCT 仪

测试结果：

- 吸热始点温度 T_i 405K。
- 吸热峰的峰温 T_p 431K。
- 爆发温度 195℃。
- 放热峰的峰温 T_p 469K。
- 195℃前呈两步缓慢失重，195℃转入急速增重和失重。

图 11-84 双铅-2 火药在静态空气中的 DTA 曲线



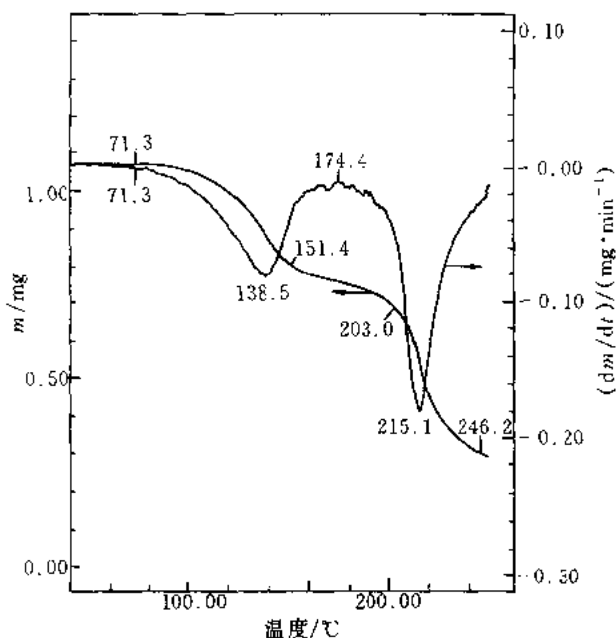
试样名称、试样成分、来源 同图 11-84

试样量 1.852mg；升温速率、气气、坩埚 同图 11-33；仪器 岛津 TGA-50 仪

测试结果：

- 约在 203.6℃前呈两步缓慢失重，T_{i1} 约 355.8K，T_{i2} 约 466.0K。急速失重温度区间为 (203.6～211.9)℃。至 192.8℃ α 约 31%；至 203.6℃ α 约 42%；至 211.9℃ α 约 93%。
- 在 DTG 曲线上，(82.6～192.8)℃间有一缓慢变化的平坦峰，T_p 约 435.1K，并于 192.8℃转入第 2 步失重，其中急速分解部分形成一个极其尖锐的峰，其始点温度约 203.6℃，峰温约 204.9℃，结束温度 211.9℃。

图 11-85 双铅-2 火药在动态氮气中的 TG-DTG 曲线（一）



试样名称、试样成分、来源　同图 11-84

试样量　1.036mg；升温速率、气氛、坩埚材料、仪器、同图 11-85

测试结果：

·在 250℃之前呈两步缓慢失重，T_{i1}约 344.5K，T_{i2}约 447.6K。至 174.4℃ α 约 30%，至 246.6℃ α 约 75%。

·在 DTG 曲线上，呈两个峰。第 1 峰的温度区间 (71.3 ~ 174.4)℃，峰温约 138.5℃；第 2 峰的峰温约 215.1℃。

［备注］

·与图 11-85 不同，图 11-86 直至 250℃未见急速分解过程。

图 11-86　双铅-2 火药在动态氮气中的 TG-DTG 曲线（二）

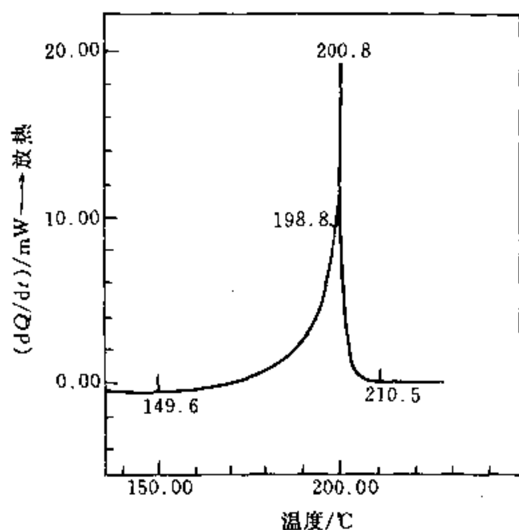


图 11-87　双石-2 火药在动态氮气中的 DSC 曲线

试样名称　双石-2，SS-2 Double Base Propellant；试样成分　硝化棉 55%，硝化甘油 29.3%，二硝基甲苯 10.0%，2 号中定剂 3.0%，石墨 0.5%，其他；试样来源　工业品

试样量　1.107mg；仪器　岛津 DSC-50 仪

测试结果：

·分解峰　T_i 422.76K，爆发温度 471.99K，T_p 473.95K，T_f 483.63K。

［备注］

·约自 100℃基线逐渐偏离零线，形成一个极其缓慢变化的吸热过程。折回基线的温度为 150℃左右。

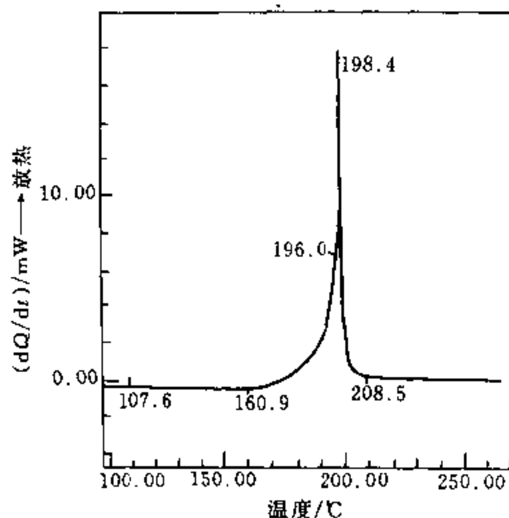


图 11-88　含铝粉的双基推进剂在动态氮气中的 DSC 曲线

试样名称　含铝粉的双基推进剂，Double base propellant containing Al powder；试样成分　硝化棉 51%，硝化甘油 27%，吉纳 13%，铝粉 5%，2 号中定剂 1%，其他；试样来源　工业品

试样量　1.187mg；仪器　岛津 DSC-50 仪

测试结果：

·吸热始点温度 T_i 380.78K。

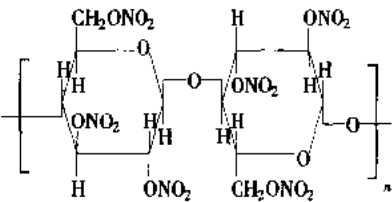
·约自 434.09K 转入放热过程。

·爆发温度 469.19K，分解峰温 T_p 471.55K。

第七节　火药相关物的热分析曲线

试样名称　1—皮罗棉，火胶棉，门得列也夫仲棉，Pyrocellulose；2—2 号硝化棉，2 号强棉，No. 2, Nitrocellulose；3—3 号硝化棉，3 号弱棉，H 棉，No. 3，Nitrocellulose

结构式　通常，硝化纤维素的分子量、含氮量和酯基位置是不均匀的，即其结构具有多分散性，三硝酸酯的结构式如下：



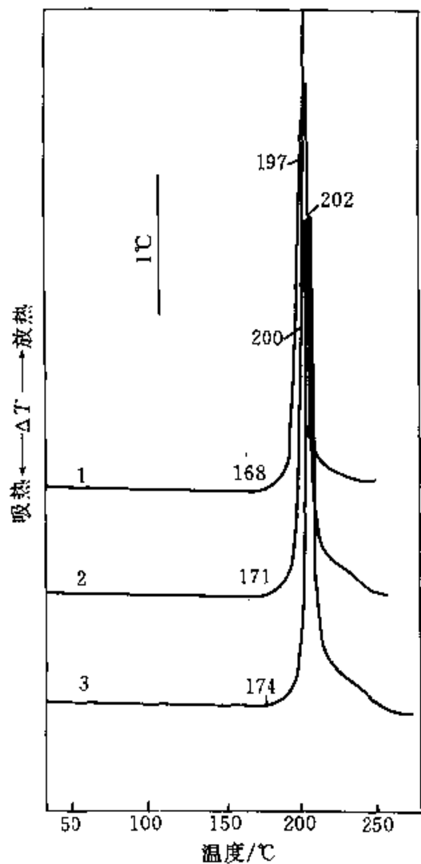


图 11-89　纤维素硝酸酯（硝化纤维素）在静态空气中的 DTA 曲线

试样来源　工业品

试样量　2.0mg；仪器　LCT 仪

测试结果：

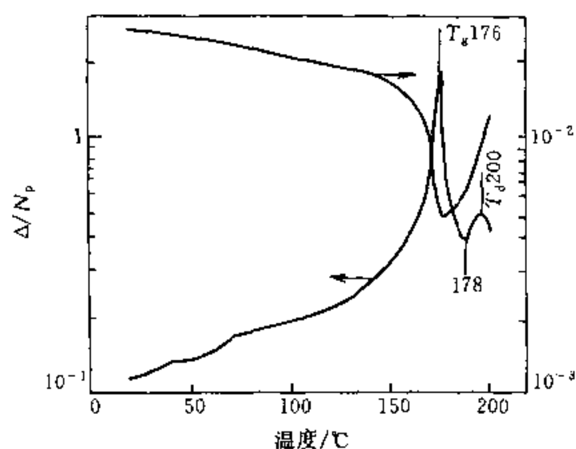
· 分解过程如下表：

试样号	T_i /K	爆发温度 /K
1	441	470
2	444	473
3	447	475

［备注］

· 试样的硝化度[116]：1 号试样（200～203.2）ml·g^{-1}；2 号试样（190～198）ml·g^{-1}；3 号试样（188～193.5）ml·g^{-1}。硝化度系 1g 纤维素硝酸酯完全分解后所产生的 NO 气体在 0℃ 101kPa 压力下的体积（ml）。

·175℃恒温 4min，或者 170℃恒温 10min，2 号棉和皮罗棉均发生爆燃；硝化纤维素分解的初始阶段近于 1 级反应；分解过程中存在脱硝和甙键的断裂；实际的分解产物中存在 NO、NO_2、N_2、CO_2、H_2O、HNO_3、HNO_2 和固体残渣[117]。



试样名称、结构式　同图 11-89 中的 3 号试样

试样辫子　由 3600 根单丝松散编织而成，长约 200mm。试验前将玻璃辫子经 400～500℃热处理 2h。浸渍在辫子上的试样溶液 20～100mg。除去溶剂备用；升温速率　1℃·min⁻¹（或 2℃·min⁻¹）；气氛　高纯 N_2 气或真空。

图 11-90　3 号硝化棉扭辫分析（TBA）的动态力学曲线[118]

测试结果❶：

- 主阻尼峰（硝化棉的玻璃化转变）(446～451) K，相对模量（相对刚度）下降（2～3）个数量级。
- 次阻尼峰（硝化棉的分解交联）约（456～483）K，相对模量增加。

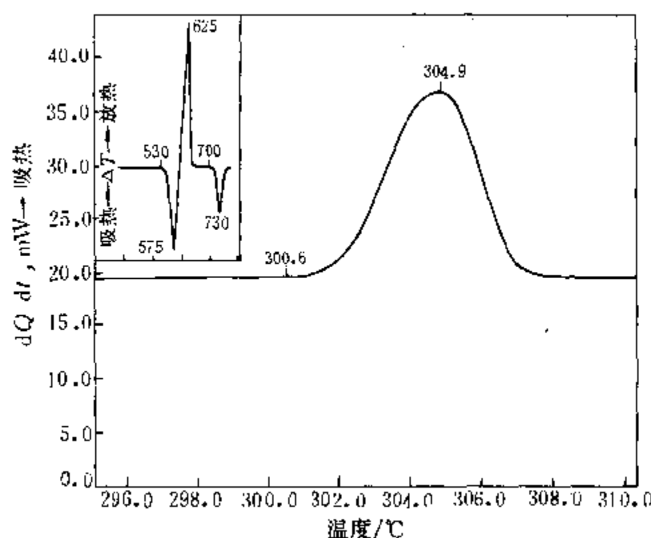


图 11-91　高氯酸钾在动态氩气中转晶的 DSC 曲线

（左上角小图是 199.0mg 试样在静态空气 10℃·min⁻¹条件下转晶后的 DTA 曲线的局部图）[119]

试样名称　高氯酸钾，Potassium Perchlorate；分子式　$KClO_4$；试样来源　分析纯化学试剂

试样量　3.00mg；升温速率　10℃·min⁻¹；气氛　Ar 气，45ml·min⁻¹；仪器　PE DSC-7 仪

测试结果：

- 转晶过程的峰温度　T_i 573.8K；T_e 575.5K；T_p 578.1K。

［备注］

- α 型（正交晶）转变为 β 型（立方晶）的热力学平衡温度为 572.7K[120]。
- 在静态空气中[117]，熔融始点温度 T_i 约 803K，熔融与分解热平衡点温度约 848K，分解峰的 T_p 约 898K；分解产物 KCl 的熔融始点温度 T_i 约 973K，T_p 约 1003K（均由图中曲线估读得出）。
- 在（549～569)℃范围内等温热分解经历如下 3 个阶段[121]：初期是结晶不稳定处的局部熔融同时分解，中期为全熔后液态下的分解，后期是在新相 KCl 界面处发生的融液分解。分解反应式为 $KClO_4 \longrightarrow KCl + 2O_2$。

---

❶ 测试结果也可参考如下文献：Propellants，Explosives，Pyrotechnics，1992；17：34。

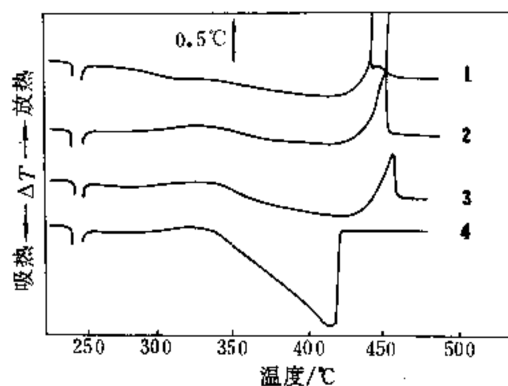


图 11-92　高氯酸铵在不同氦气气氛压力下的 DTA 曲线[122]

试样名称　高氯酸铵，Ammonium Perchlorate (AP)；分子式　NH_4ClO_4

试样量　(11～15) mg；用蒸馏水重结晶 3 次，平均粒径 280μm (50μm～370μm)；装填方式　松散装；气氛　静态 He 气；气氛压力　1—5.1MPa，2—3.1MPa，3—1.1MPa，4—0.1MPa；升温速率　5℃·min^{-1}；坩埚材料　铝（ϕ 5mm × 2.5mm)；仪器　理学高压差热分析仪

测试结果：

・约 230℃ α 型（斜方晶）向 β 型（立方晶）转变。

・第 1 放热峰的温度范围为 (300～350)℃。

・350℃以后，高压下为升华和分解峰，而 0.1MPa 下为升华吸热峰。

・在 5.1MPa 和 3.1MPa 下最终发生爆发反应。

[备注]

・转晶温度[123] T_g513K ($\alpha \rightarrow \beta$)。

・热失重[124]100℃第 1 个 48hα = 0.02%。

・坩埚材料和气氛类型均影响转晶以后的 DTA 曲线的形状[122]。

・普遍认为[122]，AP 的热分解存在 3 种过程，即低温分解、升华和高温分解。

・用 5 种不同比表面 (0.66、0.93、1.15、1.28、1.43m^2/g) 的 AP，在 CDR-Ⅰ型差动热分析仪上，N_2 气气氛(40ml·min^{-1}) 中测定[125]，显示比表面增加，约(280～400)℃范围内的低温分解峰和高温分解峰呈合并趋势，而且低温峰的 T_p 随比表面增加明显升高，而 230℃左右的晶型转变峰仅向低温侧略有移动。

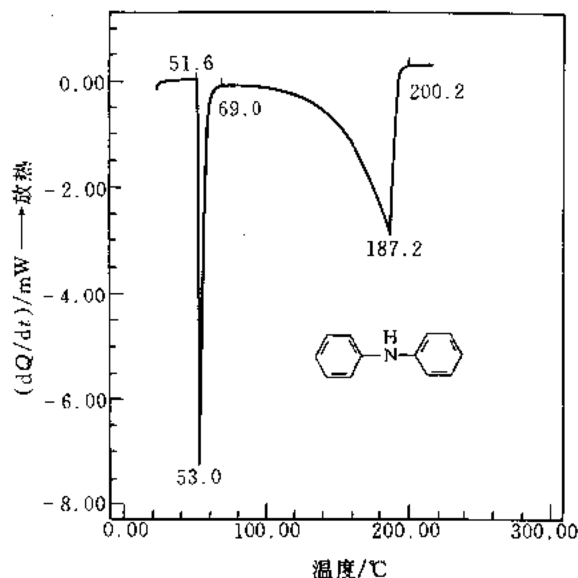


图 11-93　二苯胺在动态氮气中的 DSC 曲线

试样名称　二苯胺，Diphenylamine（DPA）；试样来源　色谱纯试剂

试样量　1.514mg；仪器　岛津 DSC-50 仪

测试结果：

- 熔融峰　T_i 324.78K，T_p 326.22K。
- 气化峰　T_i 约 353K，T_p 460.38K，T_f 473.34K。

［备注］

- 热性质[126]　T_m327K，T_b575K。

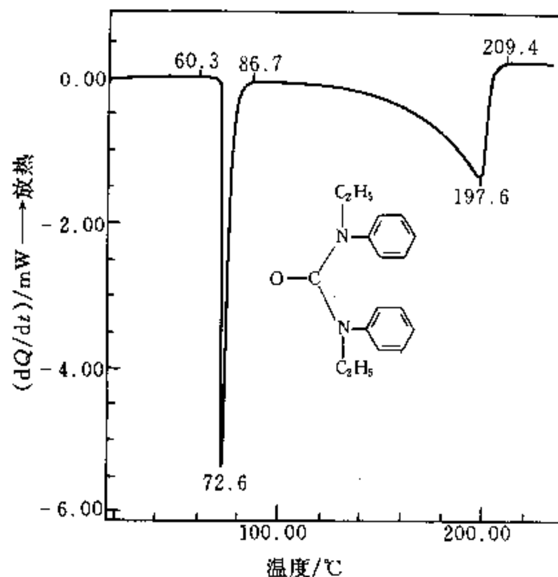


图 11-94　Ⅰ号中定剂在动态氮气中的 DSC 曲线

试样名称　Ⅰ号中定剂，Centralite Ⅰ；试样来源　色谱纯试剂

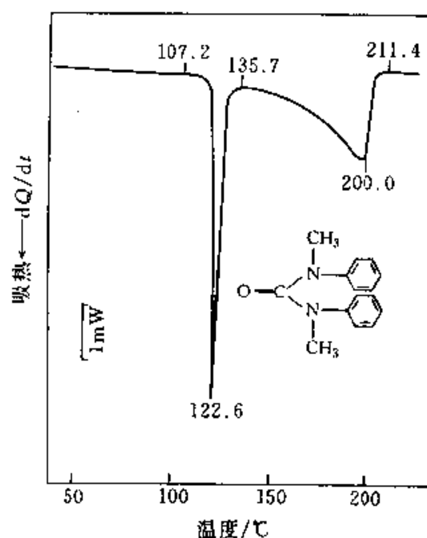
试样量　1.038mg；仪器　岛津 DSC-50 仪

测试结果：

- 熔融峰　T_i 333.47K，T_e 344.47K，T_p 345.73K。
- 气化峰　T_i 约 368K，T_p 470.79K，T_f 482.56K。

［备注］

- 热性质[127]　T_m(344.7～345)K，T_b(599～603)K。



试样名称　Ⅱ号中定剂，Centralite Ⅱ；试样来源　色谱纯试剂

试样量　1.036mg；仪器　岛津 DSC-50 仪

测试结果：

- 熔融峰　T_i 380.31K，T_e 394.52K，T_p 395.73K。
- 气化峰　T_i 408.86K，T_p 472.90K，T_f 484.54K。

［备注］

- 热性质[128]　T_m（394～394.7）K，T_b 623K。

图 11-95　Ⅱ号中定剂在动态氮气中的 DSC 曲线

参 考 文 献

1　Krien G. Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen（Einheitliche Sprengstoffe）AZ：3.0～3/3960/76. Bonn：Bundesinstitut fur Chemisch-technische Untersuchungen，1976：35

2　Krien G. Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen（Einheitliche Sprengstoffe）AZ：3.0～3/3960/76. Bonn：Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen，1976：182

3 孙荣康，任特生，高怀琳．猛炸药的化学与工艺学（上）．北京：国防工业出版社，1981：337
4 董海山，周芬芬主编．高能炸药及相关物性能．北京：科学出版社，1989：275
5 章思规主编．精细有机化学品技术手册（上）．北京：科学出版社，1991：787
6 张厚生，胡荣祖，杨德锁．第Ⅲ届全国溶液化学·热力学·热化学·热分析论文报告会摘要集，杭州，1986：476
7 Hara Y Torikai T，Osada H．J Industr Explos Soc，Japan，1978；（5）：256
8 Krien G．Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen（Einheitliche Spreng-stoffe）AZ.：3.0～3/3960/76．Bonn：Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen，1976：216
9 二〇四研究所．火炸药手册 第一分册．西安：二〇四研究所，1981：51
10 Itoh M，Yoshida T，Nakamura M，Uetake K．J Industr Explos Soc，Japan，1977；（1）：17
11 吉田忠雄，田村昌三．刘荣海，孙业斌译，欧育相，张国顺校．反应性化学物质与爆炸物品的安全．北京：兵器工业出版社，1993：76
12 Krien G．Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen（Einheitliche Sprengstoffe）AZ.：3.0～3/3960/76．Bonn：Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen，1976：59
13 孙荣康，任特生，高怀琳．猛炸药的化学与工艺学（上）．北京：国防工业出版社，1981：212
14 Hara Y，Matsubara H，Osada H．J Industr Explos Soc，Japan，1977；（6）：338
15 Hara Y，Kawano F，Osada H．J Industr Explos Soc，Japan，1977；（5）：266
16 孙荣康，任特生，高怀琳．猛炸药的化学与工艺学（上）．北京：国防工业出版社，1981：353
17 T．乌尔班斯基著．孙荣康译．火炸药的化学与工艺学（上）（第Ⅰ卷）．北京：国防工业出版社，1976：349
18 Hara Y，Eda H，Osada H．J Industr Explos Soc，Japan，1975；（5）：255
19 鲁多夫·迈耶著．陈正衡，祝锡五译．爆炸物手册．北京：煤炭工业出版社，1980：283
20 Krien G．Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen（Ein-heitliche sprengstoffe）AZ.：3.0～3/3960/76．Bonn：Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersu-chungen，1976：174
21 Hara Y，Osada H．J Industr Explos Soc，Japan，1976；（5）233
22 Krien G．Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen（Einheitliche Sprengstoffe）AZ.：3.0～3/3960/76．Bonn：Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen，1976：179
23 Krien G．Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen（Einheitliche Sprengstoffe）AZ.：3.0～3/3960/76．Bonn：Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen，1976：208
24 董海山，周芬芬．高能炸药及相关物性能．北京：科学出版社，1989：278
25 孙荣康，任特生，高怀琳．猛炸药的化学与工艺学（上）．北京：国防工业出版社，1981：228
26 史春起，孙建设．炸药安定性和相容性专题报告学术交流会，兰州，1980
27 Krien G．Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen（Einheitliche Sprengstoffe）AZ.：3.0～3/3960/76．Bonn：Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen，1976：200
28 T．乌尔班斯基著．孙荣康译．火炸药的化学与工艺学（第Ⅰ卷）．北京：国防工业出版社，1976：249
29 Krien G．Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen（Einheitliche Sprengstoffe）AZ.：3.0～3/3960/76．Bonn：Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen，1976：148
30 T．乌尔班斯基著．孙荣康译．火炸药的化学与工艺学（第Ⅰ卷）．北京：国防工业出版社，1976：371
31 董海山，周芬芬．高能炸药及相关物性能．北京：科学出版社，1989：255
32 孙荣康，任特生，高怀琳．猛炸药的化学与工艺学（上）．北京：国防工业出版社，1981：388
33 Krien G．Thermoanalytische Ergebrisse der Untersuchung Von Sprengstoffen（Einheitliche Sprengstoffe）AZ.：3.0～3/3960/76．Bonn：Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen，1976：100
34 孙荣康，任特生，高怀琳．猛炸药的化学与工艺学（上）．北京：国防工业出版社，1981：371
35 董海山，周芬芬．高能炸药及相关物性能．北京：科学出版社，1989：244
36 Krien G．Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen（Einheitliche Sprengstoffe）AZ.：3.0～3/3960/76．Bonn：Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen，1976：30
37 二〇四研究所．火炸药手册 第一分册．西安：二〇四研究所，1981：48
38 董海山，周芬芬主编．高能炸药及相关物性能．北京：科学出版社，1989：268
39 二〇四研究所．火炸药手册 第一分册．西安：二〇四研究所，1981：64
40 Krien G．Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen（Einheitliche Sprengstoffe）AZ.：3.0～3/3960/76．Bonn：Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen，1976：173
41 T．乌尔班斯基著．孙荣康译．火炸药的化学与工艺学（第Ⅰ卷）．北京：国防工业出版社，1976：436

42 Krien G. Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen (Einheitliche Sprengstoffe) AZ.: 3.0~3/3960/76. Bonn Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen, 1976: 78
43 孙荣康，任特生，高怀琳．猛炸药的化学与工艺学（上）．北京：国防工业出版社，1981：703
44 罗秉和，姚之云．高压热分析技术及其应用．见：北京光学仪器厂，热分析专辑（第一辑），1984：35
45 白林　罗秉和．硝化甘油在高压下热分解动力学研究．北京工业学院科技资料，1984
46 白林，罗秉和．中国化学会第二届溶液化学·化学热力学·热化学及热分析论文摘要汇编，武汉，1984：373
47 杨忠义．火药用爆炸物．南京：华东工程学院，1977：73
48 Krien G. Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen (Einheitliche Sprengstoffe) AZ.: 3.0~3/3960/76. Bonn: Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen, 1976: 27
49 Krien G. Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen (Einheitliche Sprengstoffe) AZ.: 3.0~3/3960/76. Bonn: Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen, 1976: 141
50 二〇四研究所．火炸药手册　第一分册．西安：二〇四研究所，1981：112
51 王晓川，黄亨建，王蔺等．炸药通讯，1992；(4)：8
52 杨忠义．火药用爆炸物．南京：华东工程学院，1977：84
53 孙荣康，任特生，高怀琳．猛炸药的化学与工艺学（上）．北京：国防工业出版社，1981：659
54 Krien G. Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen (Einheitliche Sprengstoffe) AZ.: 3.0~3/3960/76. Bonn: Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen, 1976: 76
55 Krien G. Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen (Einheitliche Sprengstoffe) AZ.: 3.0~3/3960/76. Bonn: Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen, 1976: 125
56 杨忠义．火药用爆炸物．南京：华东工程学院，1977：97
57 Terry R Gibbs, Alphouse Popolato. LASL Explosive Property Data. 903研究所译，1982：44
58 董海山．周芬芬．高能炸药及相关物性能．北京：科学出版社，1989：261
59 徐克勤，宗树森．火炸药，1980；(6)：21
60 吴承云，刘子如，阴翠梅等．兵工学报（火化工分册），1991；(2)：28
61 二〇四研究所．火炸药手册　第三分册．西安：二〇四研究所，1981：253
62 董海山，周芬芬．高能炸药及相关物性能．北京：科学出版社，1989：273
63 鲁多夫·迈耶著．陈正衡，祝锡五译．爆炸物手册．北京：煤炭工业出版社，1980：242
64 Krien G. Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen (Einheitliche Sprengstoffe) AZ.: 3.0~3/3960/76. Bonn Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen, 1976: 166
65 二〇四研究所．火炸药手册　第一分册．西安：二〇四研究所，1981：91
66 鲁多夫·迈耶著．陈正衡，祝锡五译．爆炸物手册．北京：煤炭工业出版社，1980：88
67 Krien G. Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen (Einheitliche Sprengstoffe) AZ.: 3.0~3/3960/76. Bonn: Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen, 1976: 6
68 蔡正千．吴树山，陈作如等．火炸药，1991；(2)：38
69 董海山，周芬芬．高能炸药及相关物性能．北京：科学出版社，1989：266
70 二〇四研究所．火炸药手册　第一分册．西安：二〇四研究所，1981：78
71 Krien G. Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen (Einheitliche Sprengstoffe) AZ.: 3.0~3/3960/76. Bonn: Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen, 1976: 103
72 孙荣康，任特生，高怀琳．猛炸药的化学与工艺学（上）．北京：国防工业出版社，1981：522
73 王晓川．炸药通讯，1992 (3)：27
74 杨栋，宋洪昌，李上文．火炸药，1994；(1)：23
75 董海山等．高能炸药及相关物性能．北京：科学出版社，1989：251
76 Krien G. Thermoanalytische Ergebnisse der Untersuchung Von Sprengstoffen (Einheitliche Sprengstoffe) AZ.: 3.0~3/3960/76. Bonn: Bundesinstitut für Chemisch-technische Untersuchungen, 1976: 137
77 Е Ю 奥尔洛娃，Н А 奥尔洛娃，В Ф 瑞林，В Л 司巴尔斯基，Г М 舒托夫，Л И 维特柯夫斯卡娅著．欧荣文译，欧育湘校．奥克托金．北京：国防工业出版社，1978：17
78 景中兴，白栏．化工通讯，1984，(1)：12
79 楚士晋．炸药热分析．北京：科学出版社，1994：142
80 二〇四研究所．火炸药手册　第一分册．西安：二〇四研究所，1981：110
81 董海山，周芬芬．高能炸药及相关物性能．北京：科学出版社，1989：247

82 席于烨，蔡正千，肖鹤鸣等．分析化学，1991，19（12）：1387
83 王邦宁．化学学报，1982：40（11）：1001
84 T．乌尔班斯基著．牛丙彝，陈绍亮译．火炸药的化学与工艺学（第Ⅱ卷）．北京：国防工业出版社，1976：330
85 T．乌尔班斯基著．牛丙彝，陈绍亮译．火炸药的化学与工艺学（第Ⅱ卷）．北京：国防工业出版社，1976：334
86 化学工业出版社组织编写．中国化工产品大全（上）．北京：化学工业出版社，1994：423
87 Nakamura H，Kamo K，Aramaki S，et al．J Explos Soc，Japan，1994；（4）：147
88 T．乌尔班斯基著．牛丙彝，陈绍亮译．火炸药的化学与工艺学（第Ⅱ卷）．北京：国防工业出版社，1976：339
89 孙荣康，任特生，高怀琳．猛炸药的化学与工艺学（上）．北京：国防工业出版社，1981：725
90 楚士晋．炸药热分析．北京：科学出版社，1994：96
91 刘子如，阴翠梅，王刚合等．DSC法测定炸药与相关物的连续比热，西安近代化学所资料，1990
92 Liu ZiRu，Ying-Hui Shao，Cui-Mei Yin，Yang-Hui Kong Thermochim Acta，1995；250：65
93 邵颖惠，刘子如，阴翠梅等．兵工学报（火化工分册），1993；（2）：28
94 Sun Lixia Hu Rongzu，Li Jiamin．Thermochim Acta，1995；253：311
95 Chen-Chia Huang，Ming-Der Ger．Propellants，Explosives，Pyrotechnics，1992；17：254
96 Quintana J R Ciller J A，Serna F．J．Propellants，Explosives，Pyrotechnics，1992；17：106
97 楚士晋．炸药热分析．北京：科学出版社，1994：149
98 孙荣康，任特生，高怀琳．猛炸药的化学与工艺学（上）．北京：国防工业出版社，1981：193
99 T．乌尔班斯基著．孙荣康译．火炸药的化学与工艺学（第Ⅰ卷）．北京：国防工业出版社，1976：343
100 章思规主编．精细有机化学品技术手册（上）．北京：科学出版社，1991：483
101 孙荣康，任特生，高怀琳．猛炸药的化学与工艺学（上）．北京：国防工业出版社，1981：351
102 T．乌尔班斯基著．孙荣康译．火炸药的化学与工艺学（上）（第Ⅰ卷）．北京：国防工业出版社，1976：424
103 蔡正千编．热分析．北京：高等教育出版社，1993：90
104 蔡正千，吴幼成，成一．表面包覆沥青或虫胶石墨后三硝基间苯二酚铅的热分解．南京：华东工程学院，1980
105 蔡正千．火炸药，1995（2）：19
106 堵祖岳，胡荣祖，吴承云等．中国化学会第三届溶液化学·热力学·热化学·热分析论文报告会摘要集(Ⅱ)，杭州，1986:482
107 Patel R G，Chaudhri M M．Proc．of the 4th Symposium on Chemical Proplems Connected with Stability of Explosives（ed Jan Hansson），in Sweden，May31—June 2，1976：347
108 劳允亮，黄浩川．起爆药学．北京：国防工业出版社，1980：172
109 《兵器工业科学技术辞典》编辑委员会．兵器工业科学技术辞典．火工品与烟火技术．北京：国防工业出版社，1992：14～81
110 Joel Harris．Thermochim Acta，1980；41：1
111 劳允亮，黄浩川．起爆药学．北京：国防工业出版社，1980：88
112 T．乌尔班斯基．欧育湘，秦保实译．火炸药的化学与工艺学（第Ⅲ卷）．北京：国防工业出版社，1976：140
113 Patel R G，Chaudhri M M．Thermochim Acta，1978，25：247
114 Rajendran A G Ramachandran C，Babu VV．Propellants，Explosives，Pyrotechnics，1989；14：113
115 Hussain G，Rees G J．Propellants，Explosives，Pyrotechnics，1990；15：43
116 蔡正千．硝化棉工艺学．南京：华东工程学院，1977：35
117 蔡正千．硝化棉工艺学．南京：华东工程学院，1977：74
118 贾展宁，周起槐．北京工业学院学报，1984；（3）：72
119 Liptay G著，翁祖琪译．热分析曲线图谱集．江苏江阴长径仪器厂，1978：12
120 蔡正千编．热分析．北京：高等教育出版社，1993：30
121 Nakamura H Nakamura S，Nakamori I．J Industr Explos Soc，Japan，1975；（1）：27
122 Morisaki S，Komamiya K．Thermochim Acta，1975；12：239
123 T．乌尔班斯基著．牛丙彝，陈绍亮译．火炸药的化学与工艺学（第Ⅱ卷）．北京：国防工业出版社，1976：350
124 潘功配编译．烟火药材料手册．南京：华东工程学院，1983：36
125 彭网大，翁武军，曹传新等．火炸药，1996；（4）：6
126 鲁多夫·迈耶著．陈正衡，祝锡五译．爆炸物手册．北京：煤炭工业出版社，1980：76
127 鲁多夫·迈耶著．陈正衡，祝锡五译．爆炸物手册．北京：煤炭工业出版社，1980：35
128 鲁多夫·迈耶著．陈正衡，祝锡五译．爆炸物手册．北京：煤炭工业出版社，1980：36

第十二章　无机化合物的热分析曲线

第一节　稀土溴化物与甘氨酸（Gly）/丙氨酸（Ala）配合物的热分析曲线

以下几种配合物热分解的机理函数$f(\alpha)$和$g(\alpha)$的表达式见表12-1。

表12-1　常见的机理函数$f(\alpha)$和$g(\alpha)$表达式

编号	机理	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
1	P1	$\alpha^{1/4}$	$4\alpha^{3/4}$
2	A1.5	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$1.5(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
3	A2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
4	A3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$
5	A4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$
6	R2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$
7	R3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$
8	D1	α^2	$1/(2\alpha)$
9	D2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
10	D3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$1.5[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$
11	D4	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	$1.5[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$
12	F1	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
13	F2	$(1-\alpha)^{-1}-1$	$(1-\alpha)^2$
14	F3	$(1-\alpha)^{-2}-1$	$0.5(1-\alpha)^3$

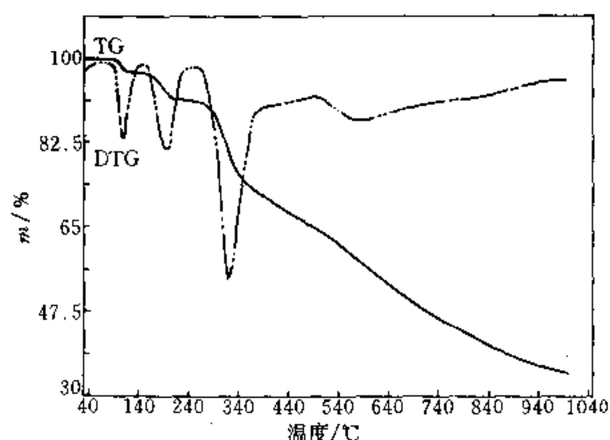


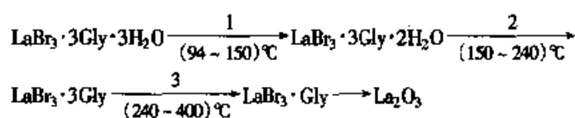
图12-1　溴化镧与甘氨酸配合物的TG-DTG曲线[1,3]

试样名称　溴化镧与甘氨酸配合物；**化学式**　$LaBr_3\cdot3Gly\cdot3H_2O$；**试样来源**　自制

试样量　4.668mg；**升温速率**　10℃·min^{-1}，**气氛**　N_2，40ml·min^{-1}；**仪器**　Perkin-Elmer TGA7

测试结果：

· 配合物的热分解过程



・配合物的热分解机理和动力学参数

过程 1：$E = 194.1\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，$\ln(A/\mathrm{s^{-1}}) = 57.2$，机理是 F1。

过程 2：$E = 257.0\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，$\ln(A/\mathrm{s^{-1}}) = 62.0$，机理是 D3。

过程 3：$E = 173.9\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，$\ln(A/\mathrm{s^{-1}}) = 33.2$，机理是 F2。

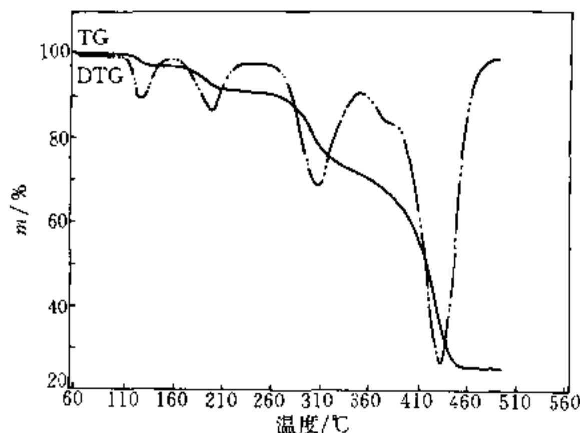


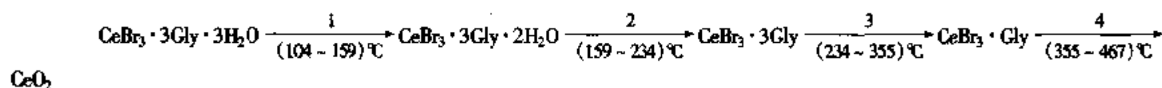
图 12-2 溴化铈与甘氨酸配合物的 TG-DTG 曲线[2]

试样名称 溴化铈与甘氨酸配合物；化学式 $CeBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O$；试样来源 自制

试样量 4.587mg；升温速率 10℃·min⁻¹；气氛 N_2，40ml·min⁻¹；仪器 Perkin-Elmer TGA7

测试结果：

・配合物的热分解过程



CeO_2

・配合物的热分解机理和动力学参数

过程 1：$E = 186.6\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，$\ln(A/\mathrm{s^{-1}}) = 53.7$，机理是 F1。

过程 2：$E = 283.0\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，$\ln(A/\mathrm{s^{-1}}) = 67.2$，机理是 D3。

过程 3：$E = 312.5\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，$\ln(A/\mathrm{s^{-1}}) = 59.2$，机理是 D3。

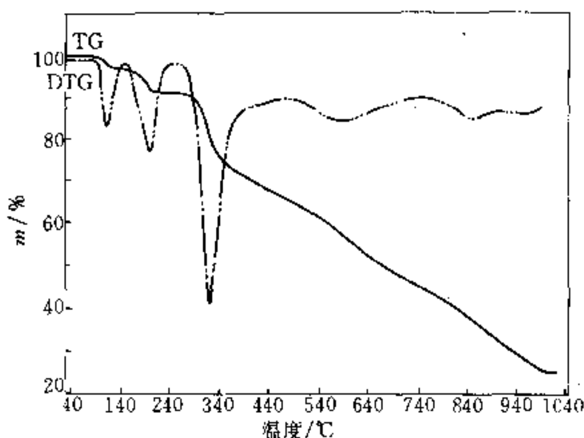


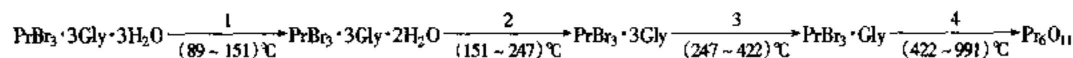
图 12-3 溴化镨与甘氨酸配合物的 TG-DTG 曲线[2]

试样名称 溴化镨与甘氨酸配合物；化学式 $PrBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O$；试样来源 自制

试样量 5.815mg；升温速率 10℃·min^{-1}；气氛 N_2，40ml·min^{-1}；仪器 Perkin-Elmer TGA7

测试结果：

· **配合物的热分解过程**



$$PrBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O \xrightarrow[(89\sim151)℃]{1} PrBr_3 \cdot 3Gly \cdot 2H_2O \xrightarrow[(151\sim247)℃]{2} PrBr_3 \cdot 3Gly \xrightarrow[(247\sim422)℃]{3} PrBr_3 \cdot Gly \xrightarrow[(422\sim991)℃]{4} Pr_6O_{11}$$

· **配合物的热分解机理和动力学参数**

过程 1：$E = 170.6$kJ·mol^{-1}，$\ln(A/s^{-1}) = 50.6$，机理是 F1。

过程 2：$E = 231.4$kJ·mol^{-1}，$\ln(A/s^{-1}) = 54.4$，机理是 D3。

过程 3：$E = 198.8$kJ·mol^{-1}，$\ln(A/s^{-1}) = 36.7$，机理是 F2。

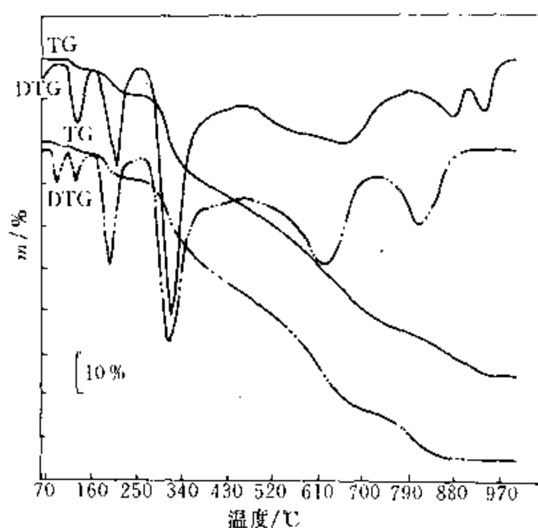


图 12-4 溴化钕与甘氨酸配合物（—）和溴化钆与甘氨酸配合物（-·-·-）的 TG-DTG 曲线[1~3]

试样名称 溴化钕与甘氨酸配合物；化学式 $PrBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O$；溴化钆与甘氨酸配合物；化学式 $GdBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O$；

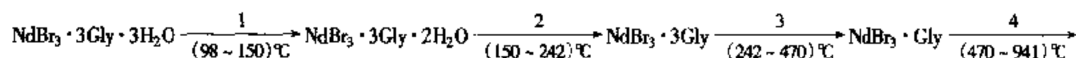
试样来源 自制

试样量 上述两试样分别为 5.815 及 5.111mg；升温速率 10℃·min^{-1}；气氛 N_2，40ml·min^{-1}；

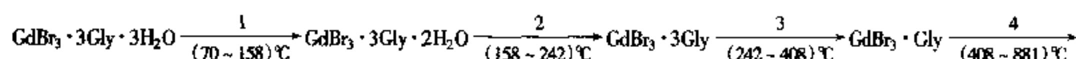
仪器 Perkin-Elmer TGA7

测试结果：

· **配合物的热分解过程**



$$NdBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O \xrightarrow[(98\sim150)℃]{1} NdBr_3 \cdot 3Gly \cdot 2H_2O \xrightarrow[(150\sim242)℃]{2} NdBr_3 \cdot 3Gly \xrightarrow[(242\sim470)℃]{3} NdBr_3 \cdot Gly \xrightarrow[(470\sim941)℃]{4} Nd_2O_3$$



$$GdBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O \xrightarrow[(70\sim158)℃]{1} GdBr_3 \cdot 3Gly \cdot 2H_2O \xrightarrow[(158\sim242)℃]{2} GdBr_3 \cdot 3Gly \xrightarrow[(242\sim408)℃]{3} GdBr_3 \cdot Gly \xrightarrow[(408\sim881)℃]{4} Gd_2O_3$$

· **配合物的热分解机理和动力学参数**

$NdBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O$：

过程 1：$E = 160.5$kJ·mol^{-1}，$\ln(A/s^{-1}) = 47.1$，机理是 F1。

过程 2：$E = 222.7$kJ·mol^{-1}，$\ln(A/s^{-1}) = 53.0$，机理是 D3。

过程 3：$E = 198.7 kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 38.4$，机理是 F2。

$GdBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O$：

过程 2：$E = 366.3 kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 90.1$，机理是 D3。

过程 3：$E = 166.9 kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 30.6$，机理是 F2。

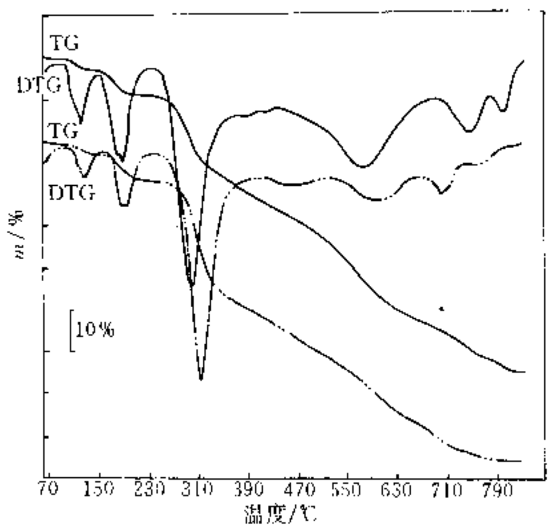


图 12-5　溴化钐与甘氨酸配合物（—）和溴化铕与甘氨酸配合物（—·—）的 TG-DTG 曲线[2]

试样名称　溴化钐与甘氨酸配合物；化学式　$SmBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O$；溴化铕与甘氨酸配合物；化学式　$EuBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O$；

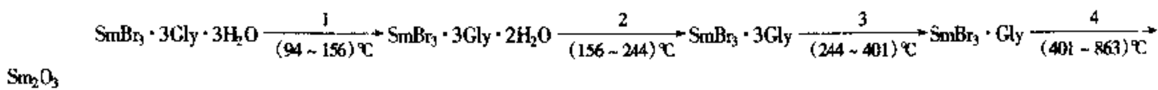
试样来源　自制

试样量　上述两试样分别为 3.992 及 4.073mg；升温速率　$10℃ \cdot min^{-1}$　气氛　N_2，$40ml \cdot min^{-1}$；

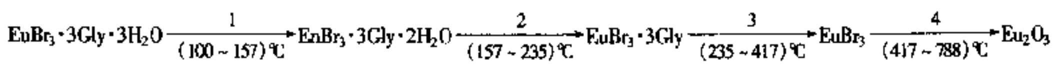
仪器　Perkin-Elmer TGA7

测试结果：

· **配合物的热分解过程**



$$SmBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O \xrightarrow[(94 \sim 156)℃]{1} SmBr_3 \cdot 3Gly \cdot 2H_2O \xrightarrow[(156 \sim 244)℃]{2} SmBr_3 \cdot 3Gly \xrightarrow[(244 \sim 401)℃]{3} SmBr_3 \cdot Gly \xrightarrow[(401 \sim 863)℃]{4} Sm_2O_3$$



$$EuBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O \xrightarrow[(100 \sim 157)℃]{1} EuBr_3 \cdot 3Gly \cdot 2H_2O \xrightarrow[(157 \sim 235)℃]{2} EuBr_3 \cdot 3Gly \xrightarrow[(235 \sim 417)℃]{3} EuBr_3 \xrightarrow[(417 \sim 788)℃]{4} Eu_2O_3$$

· **配合物的热分解机理和动力学参数**

$SmBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O$：

过程 1：$E = 148.8 kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 42.6$，机理是 F1。

过程 2：$E = 256.8 kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 61.1$，机理是 D3。

过程 3：$E = 172.7 kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 30.8$，机理是 F2。

$EuBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O$：

过程 1：$E = 146.4 kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 41.5$，机理是 F1。

过程 2：$E = 272.8 kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 65.4$，机理是 D3。

过程 3：$E = 171.6 kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 31.7$，机理是 F2。

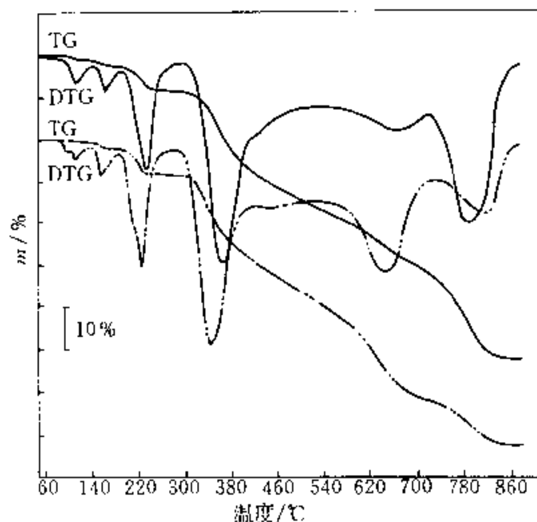


图 12-6 溴化铽与甘氨酸配合物（—）和溴化镝与甘氨酸配合物（-·-）的 TG-DTG 曲线[2]

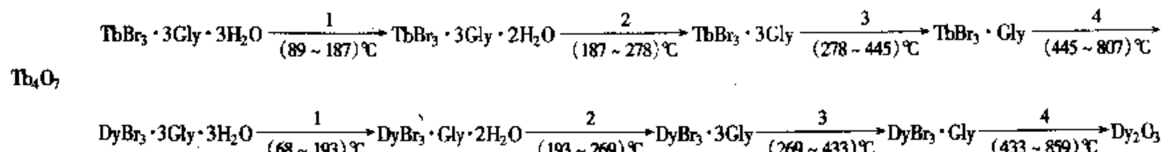
试样名称 溴化铽与甘氨酸配合物；化学式 $TbBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O$；溴化镝与甘氨酸配合物；化学式 $DyBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O$；

试样来源 自制

试样量 上述两试样分别为 6.710 及 6.248mg；升温速率 10℃·min⁻¹ 气氛 N_2，40ml·min⁻¹；仪器 Perkin-Elmer TGA7

测试结果：

· 配合物的热分解过程



$$TbBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O \xrightarrow[(89 \sim 187)℃]{1} TbBr_3 \cdot 3Gly \cdot 2H_2O \xrightarrow[(187 \sim 278)℃]{2} TbBr_3 \cdot 3Gly \xrightarrow[(278 \sim 445)℃]{3} TbBr_3 \cdot Gly \xrightarrow[(445 \sim 807)℃]{4} Tb_4O_7$$

$$DyBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O \xrightarrow[(68 \sim 193)℃]{1} DyBr_3 \cdot Gly \cdot 2H_2O \xrightarrow[(193 \sim 269)℃]{2} DyBr_3 \cdot 3Gly \xrightarrow[(269 \sim 433)℃]{3} DyBr_3 \cdot Gly \xrightarrow[(433 \sim 859)℃]{4} Dy_2O_3$$

· 配合物的热分解机理和动力学参数

$TbBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O$：

过程 2：$E = 323.1 kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 73.3$，机理是 D3。

过程 3：$E = 183.7 kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 31.9$，机理是 F2。

$DyBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O$：

过程 2：$E = 339.2 kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 77.6$，机理是 D3。

过程 3：$E = 198.2 kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 35.0$，机理是 F2。

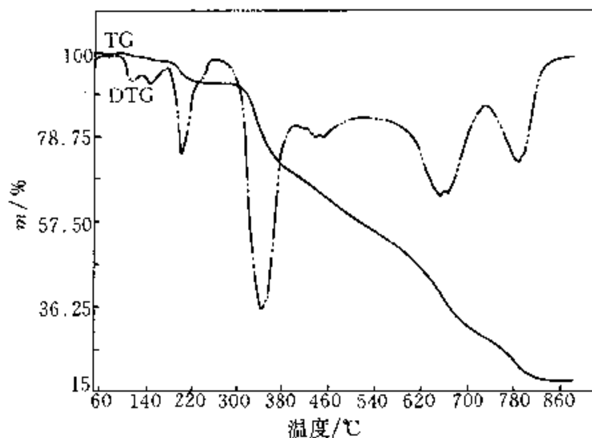


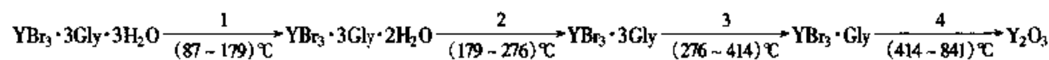
图 12-7 溴化钇与甘氨酸配合物的 TG-DTG 曲线[2]

试样名称　溴化钇与甘氨酸配合物；化学式　$YBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O$；试样来源　自制

试样量　4.673mg；升温速率　$10℃ \cdot min^{-1}$　气氛　N_2，$40ml \cdot min^{-1}$；仪器　Perkin-Elmer TGA7

测试结果：

· 配合物的热分解过程



$$YBr_3 \cdot 3Gly \cdot 3H_2O \xrightarrow[(87\sim179)℃]{1} YBr_3 \cdot 3Gly \cdot 2H_2O \xrightarrow[(179\sim276)℃]{2} YBr_3 \cdot 3Gly \xrightarrow[(276\sim414)℃]{3} YBr_3 \cdot Gly \xrightarrow[(414\sim841)℃]{4} Y_2O_3$$

· 配合物的热分解机理和动力学参数

过程 2：$E = 380.7kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 90.3$，机理是 D3。

过程 3：$E = 216.3kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 39.1$，机理是 F2。

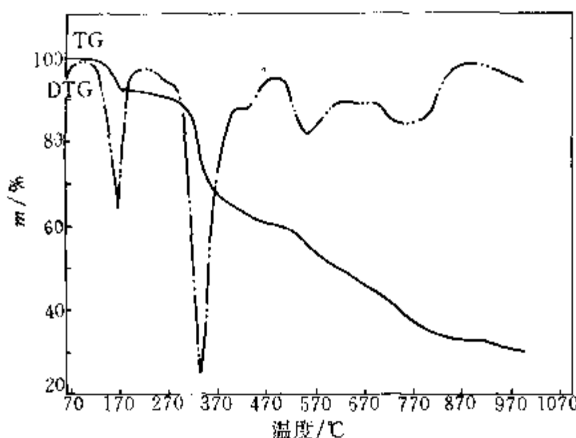


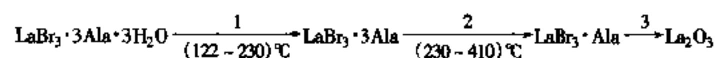
图 12-8　溴化镧与丙氨酸配合物的 TG-DTG 曲线[1,3]

试样名称　溴化镧与丙氨酸配合物；化学式　$LaBr_3 \cdot 3Ala \cdot 3H_2O$；试样来源　自制

试样量　4.386mg；升温速率　$10℃ \cdot min^{-1}$　气氛　N_2，$40ml \cdot min^{-1}$；仪器　Perkin-Elmer TGA7

测试结果：

· 配合物的热分解过程



$$LaBr_3 \cdot 3Ala \cdot 3H_2O \xrightarrow[(122\sim230)℃]{1} LaBr_3 \cdot 3Ala \xrightarrow[(230\sim410)℃]{2} LaBr_3 \cdot Ala \xrightarrow{3} La_2O_3$$

· 配合物的热分解机理和动力学参数

过程 1：$E = 243.2kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 60.8$，机理是 D3。

过程 2：$E = 206.2kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 38.3$，机理是 F2。

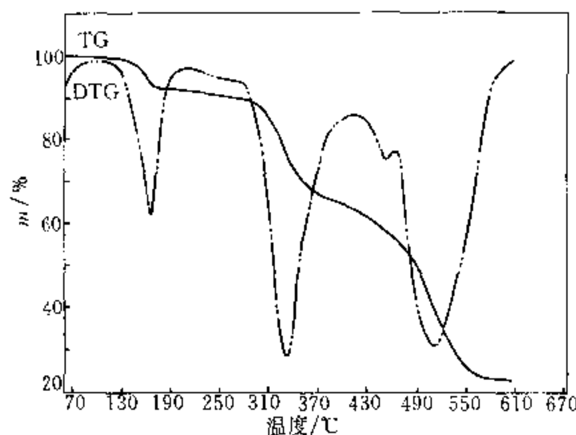


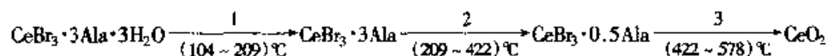
图 12-9　溴化铈与丙氨酸配合物的 TG-DTG 曲线[3,4]

试样名称　溴化铈与丙氨酸配合物；化学式　$CeBr_3 \cdot 3Ala \cdot 3H_2O$；试样来源　自制

试样量 4.681mg；升温速率 10℃·min^{-1}， 气氛 N_2，40ml·min^{-1}；仪器 Perkin-Elmer TGA7

测试结果：

· 配合物的热分解过程



$$CeBr_3\cdot 3Ala\cdot 3H_2O \xrightarrow[(104\sim209)℃]{1} CeBr_3\cdot 3Ala \xrightarrow[(209\sim422)℃]{2} CeBr_3\cdot 0.5Ala \xrightarrow[(422\sim578)℃]{3} CeO_2$$

· 配合物的热分解机理和动力学参数

过程 1：$E = 219.0$kJ·mol^{-1}，$\ln(A/s^{-1}) = 56.2$，机理是 D2。

过程 2：$E = 222.2$kJ·mol^{-1}，$\ln(A/s^{-1}) = 37.7$，机理是 D3。

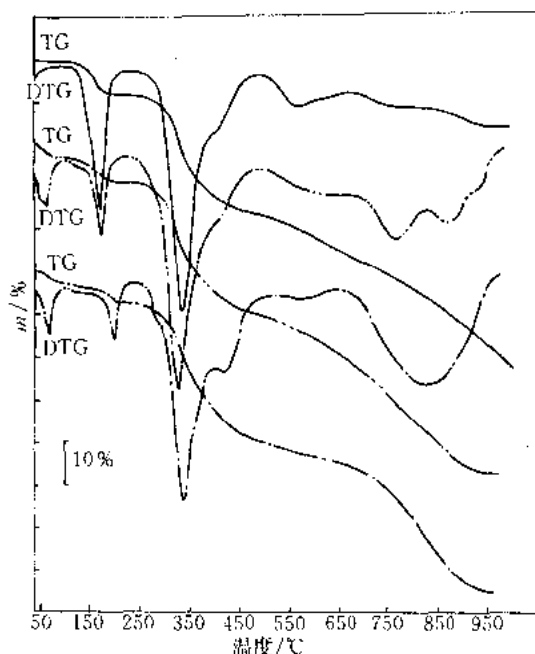


图 12-10 溴化镨与丙氨酸配合物（—）、溴化钐与丙氨酸配合物（-·-）和溴化铽与丙氨酸配合物（-·-）的 TG-DTG 曲线[3,4]

试样名称 溴化镨与丙氨酸配合物，$PrBr_3\cdot 3Ala\cdot 3H_2O$；溴化钐与丙氨酸配合物，$SmBr_3\cdot 3Ala\cdot 3H_2O$；溴化铽与丙氨酸配合物，$TbBr_3\cdot 3Ala\cdot 3H_2O$；

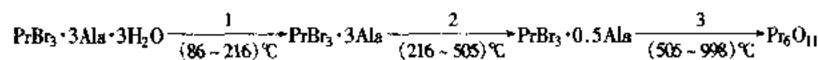
试样来源 自制

试样量 上述 3 种试样分别为 7.267、4.350 及 5.872mg；升温速率 10℃·min^{-1} 气氛 N_2，40ml·min^{-1}

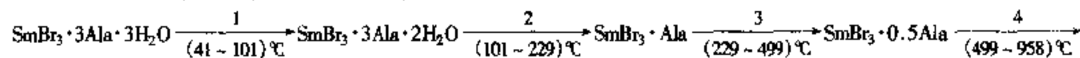
仪器 Perkin-Elmer TGA 7

测试结果：

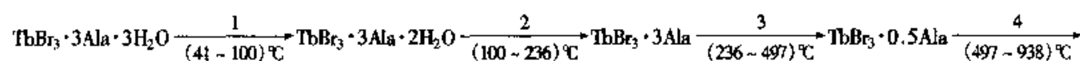
· 配合物的热分解过程



$$PrBr_3\cdot 3Ala\cdot 3H_2O \xrightarrow[(86\sim216)℃]{1} PrBr_3\cdot 3Ala \xrightarrow[(216\sim505)℃]{2} PrBr_3\cdot 0.5Ala \xrightarrow[(505\sim998)℃]{3} Pr_6O_{11}$$



$$SmBr_3\cdot 3Ala\cdot 3H_2O \xrightarrow[(41\sim101)℃]{1} SmBr_3\cdot 3Ala\cdot 2H_2O \xrightarrow[(101\sim229)℃]{2} SmBr_3\cdot Ala \xrightarrow[(229\sim499)℃]{3} SmBr_3\cdot 0.5Ala \xrightarrow[(499\sim958)℃]{4} Sm_2O_3$$



$$TbBr_3\cdot 3Ala\cdot 3H_2O \xrightarrow[(41\sim100)℃]{1} TbBr_3\cdot 3Ala\cdot 2H_2O \xrightarrow[(100\sim236)℃]{2} TbBr_3\cdot 3Ala \xrightarrow[(236\sim497)℃]{3} TbBr_3\cdot 0.5Ala \xrightarrow[(497\sim938)℃]{4} Tb_4O_7$$

· 配合物的热分解机理和动力学参数

$PrBr_3\cdot 3Ala\cdot 3H_2O$：

过程 1：$E = 188.1$kJ·mol^{-1}，$\ln(A/s^{-1}) = 46.8$，机理是 D2。

过程 2：$E = 143.7$kJ·mol^{-1}，$\ln(A/s^{-1}) = 24.3$，机理是 F2。

$SmBr_3 \cdot 3Ala \cdot 3H_2O$：

过程 3：$E = 123.5kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 20.2$，机理是 F2。

$TbBr_3 \cdot 3Ala \cdot 3H_2O$：

过程 3：$E = 108.0kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 16.9$，机理是 F2。

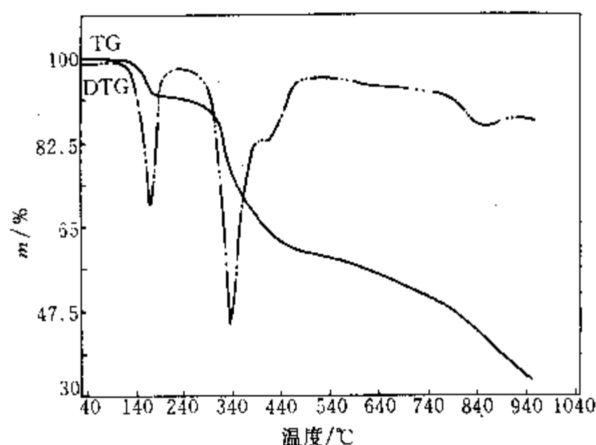


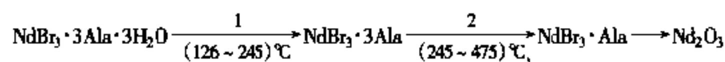
图 12-11　溴化钕与丙氨酸配合物的 TG-DTG 曲线[1,3]

试样名称　溴化钕与丙氨酸配合物；化学式　$NdBr_3 \cdot 3Ala \cdot 3H_2O$；试样来源　自制

试样量　6.118mg；升温速率　10℃$\cdot min^{-1}$　气氛　N_2，40ml$\cdot min^{-1}$；仪器　Perkin-Elmer TGA7

测试结果：

· 配合物的热分解过程



· 配合物的热分解机理和动力学参数

过程 1：$E = 257.2kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 64.7$，机理是 D3。

过程 2：$E = 139.9kJ \cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1}) = 24.8$，机理是 F2。

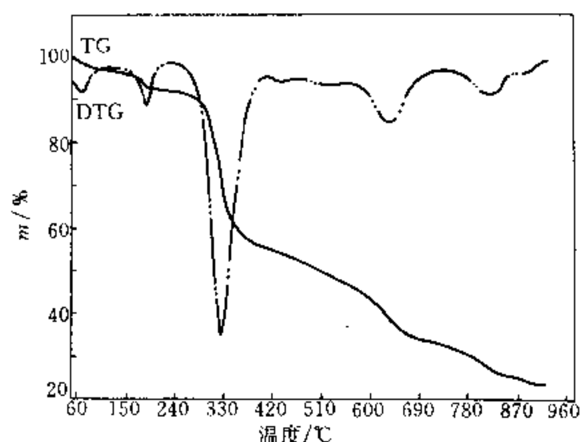


图 12-12　溴化铕与丙氨酸配合物的 TG-DTG 曲线[3,4]

试样名称　溴化铕与丙氨酸配合物；化学式　$EuBr_3 \cdot 3Ala \cdot 3H_2O$；

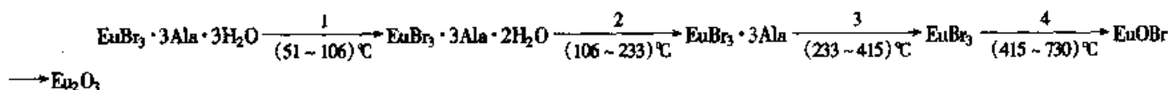
试样来源　自制

试样量　5.886mg；升温速率　10℃·min^{-1}　气氛　N_2，40ml·min^{-1}

仪器　Perkin-Elmer TGA7

测试结果：

・配合物的热分解过程



$$EuBr_3\cdot3Ala\cdot3H_2O \xrightarrow[(51\sim106)℃]{1} EuBr_3\cdot3Ala\cdot2H_2O \xrightarrow[(106\sim233)℃]{2} EuBr_3\cdot3Ala \xrightarrow[(233\sim415)℃]{3} EuBr_3 \xrightarrow[(415\sim730)℃]{4} EuOBr \longrightarrow Eu_2O_3$$

・配合物的热分解机理和动力学参数

过程 3：$E=155.9kJ\cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1})=27.6$，机理是 F1。

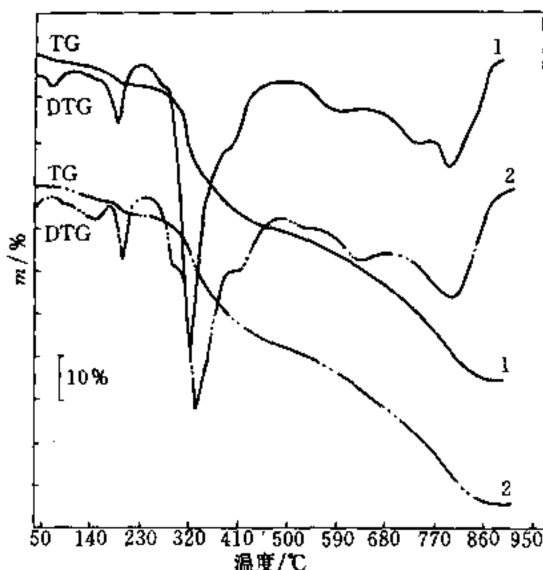


图 12-13　溴化钆与丙氨酸配合物（1）和溴化镝与丙氨酸配合物（2）的 TG-DTG 曲线[3,4]

试样名称　（1）溴化钆与丙氨酸配合物，化学式　$GdBr_3\cdot3Ala\cdot3H_2O$；（2）溴化镝与丙氨酸配合物，化学式　$DyBr_3\cdot3Ala\cdot2.5H_2O$；

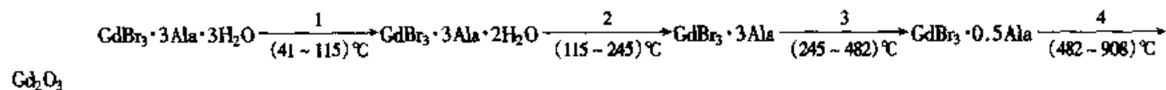
试样来源　自制

试样量　上述两试样分别为 8.638 及 6.186mg；升温速率　10℃·min^{-1}　气氛　N_2，40ml·min^{-1}；

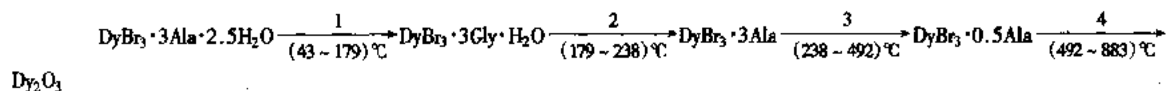
仪器　Perkin-Elmer TGA7

测试结果：

・配合物的热分解过程



$$GdBr_3\cdot3Ala\cdot3H_2O \xrightarrow[(41\sim115)℃]{1} GdBr_3\cdot3Ala\cdot2H_2O \xrightarrow[(115\sim245)℃]{2} GdBr_3\cdot3Ala \xrightarrow[(245\sim482)℃]{3} GdBr_3\cdot0.5Ala \xrightarrow[(482\sim908)℃]{4} Gd_2O_3$$



$$DyBr_3\cdot3Ala\cdot2.5H_2O \xrightarrow[(43\sim179)℃]{1} DyBr_3\cdot3Gly\cdot H_2O \xrightarrow[(179\sim238)℃]{2} DyBr_3\cdot3Ala \xrightarrow[(238\sim492)℃]{3} DyBr_3\cdot0.5Ala \xrightarrow[(492\sim883)℃]{4} Dy_2O_3$$

・配合物的热分解机理和动力学参数

$GdBr_3\cdot3Ala\cdot3H_2O$：

过程 3：$E=183.7kJ\cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1})=31.9$，机理是 F2。

$DyBr_3\cdot3Ala\cdot2.5H_2O$：

过程 3：$E=198.2kJ\cdot mol^{-1}$，$\ln(A/s^{-1})=35.0$，机理是 F2。

图 12-14　溴化钇与丙氨酸配合物的 TG-DTG 曲线[3,4]

试样名称　溴化钇与丙氨酸配合物；化学式　$YBr_3 \cdot 3Ala \cdot 2.5H_2O$；试样来源　自制

试样量　6.574mg；升温速率　10℃·min⁻¹　气氛　N_2，40ml·min⁻¹；仪器　Perkin-Elmer TGA7

测试结果：

· 配合物的热分解过程

$$YBr_3 \cdot 3Ala \cdot 2.5H_2O \xrightarrow[(46 \sim 246)℃]{1} YBr_3 \cdot 3Ala \xrightarrow[(246 \sim 482)℃]{2} YBr_3 \cdot 0.5Ala \xrightarrow[(482 \sim 793)℃]{3} Y_2O_3$$

· 配合物的热分解机理和动力学参数

试样名称　(a) 3-甲氧基水杨醛邻苯二胺一水合铜(Ⅱ)；(b) 3-甲氧基水杨醛邻苯二胺合镍(Ⅱ)单水合物；(c) 3-甲氧基水杨醛乙基二胺一水合铜(Ⅱ)；(d) 3-甲氧基水杨醛乙基二胺合镍(Ⅱ)单水合物(d)

化学式　(a) $Cu(C_8H_7O_2)_2\cdot(C_6H_4N_2)\cdot(H_2O)$；(b) $Ni(C_8H_7O_2)\cdot(C_6H_4N_2)\cdot H_2O$；(c) $Cu(C_8H_7O_2)_2\cdot(C_2H_4N_2)\cdot(H_2O)$；(d) $Ni(C_8H_7O_2)\cdot(C_2H_4N_2)\cdot H_2O$

试样来源：自制

试样量　(1~4) mg；升温速率　$10℃\cdot min^{-1}$；气氛　N_2，$40ml\cdot min^{-1}$；仪器：Perkin-Elmer TGS-2

测试结果：

· 配合物的热分解温度和失重率(%)

(a) (139~175)℃，3.85；(213~396)℃，32.97；(396~980)℃，46.16

(b) (70~138)℃，3.75；(317~511)℃，29.67；(511~780)℃，51.06

(c) (108~241)℃，4.57；(245~380)℃，32.00；(380~668)℃，43.83

(d) (81~238)℃，5.10；(326~425)℃，32.46；(425~795.5)℃，44.59

· 配合物的热分解机理

(a) 阶段 2：Mampel 方程；

(b)、(c) 阶段 2：Avrami-Erofeev 方程(成核和生长，$n=1.5$)；

(d) 阶段 2：收缩的几何形状(圆柱形对称)

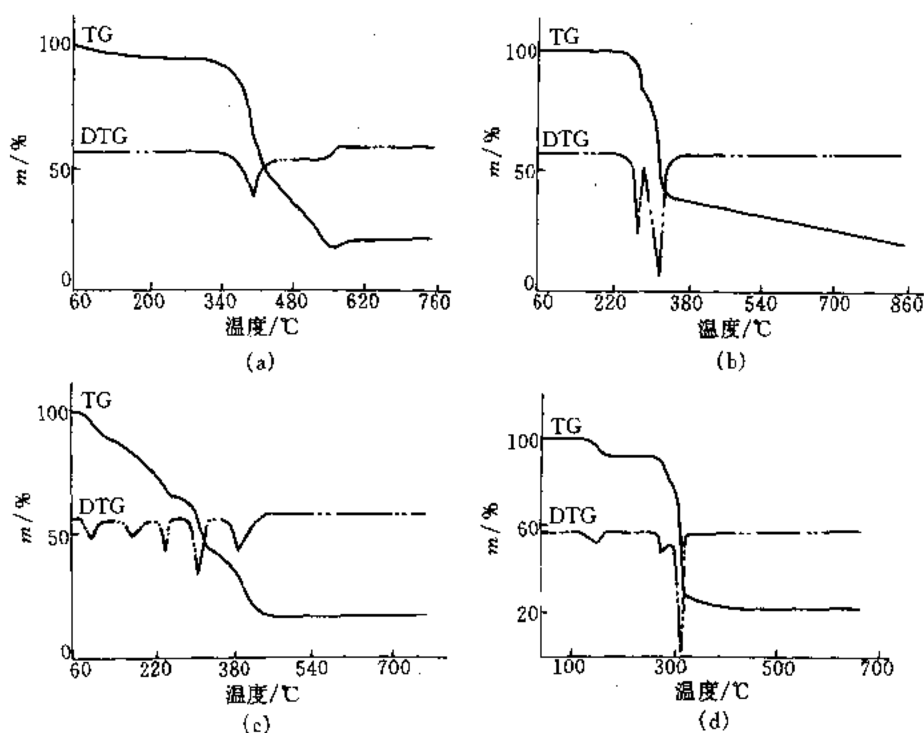


图 12-16　水杨醛邻氨基苯甲酸合镍(Ⅱ)单水合物(a)、水杨醛邻氨基苯甲酸合铜(Ⅱ)单乙酸盐(b)、N-水杨醛邻氨基苯甲酸二吡啶合铜(Ⅱ)单水合盐(c)和邻香兰素邻氨基苯甲酸合铜(Ⅱ)单水合物(d)的 TG-DTG 曲线[6]

试样名称　(a)水杨醛邻氨基苯甲酸合镍(Ⅱ)单水合物；(b)水杨醛邻氨基苯甲酸合铜(Ⅱ)单乙酸盐；(c)N-水杨醛邻氨基苯甲酸二吡啶合铜(Ⅱ)单水合盐；(d)邻香兰素邻氨基苯甲酸合铜(Ⅱ)单水合物

化学式　(a)$C_{14}H_9NO_3Ni \cdot H_2O$；　(b)$C_{14}H_9NO_3Cu \cdot CH_3COOH$；

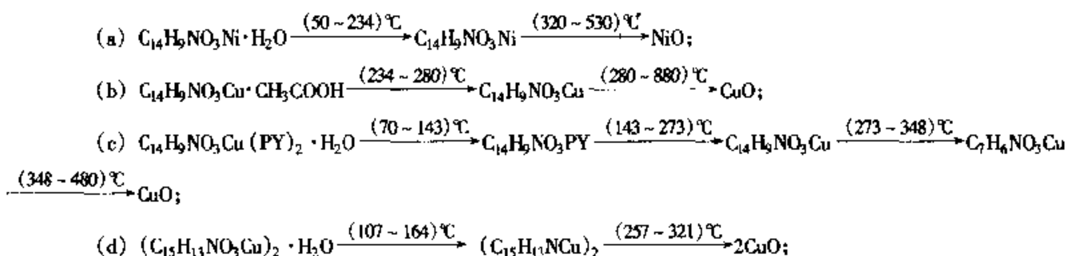
　　(c)$C_{14}H_9NO_3Cu(PY)_2 \cdot H_2O$；　(d)$(C_{15}H_{13}NO_3Cu)_2 \cdot H_2O$

试样来源：自制

试样量　(2~4) mg；升温速率　10℃ min^{-1}；气氛　N_2，40ml·min^{-1}；仪器　Perkin-Elmer TGS-2

测试结果：

· 配合物的热分解过程



(a) $C_{14}H_9NO_3Ni \cdot H_2O \xrightarrow{(50\sim234)℃} C_{14}H_9NO_3Ni \xrightarrow{(320\sim530)℃} NiO$；

(b) $C_{14}H_9NO_3Cu \cdot CH_3COOH \xrightarrow{(234\sim280)℃} C_{14}H_9NO_3Cu \xrightarrow{(280\sim880)℃} CuO$；

(c) $C_{14}H_9NO_3Cu(PY)_2 \cdot H_2O \xrightarrow{(70\sim143)℃} C_{14}H_9NO_3PY \xrightarrow{(143\sim273)℃} C_{14}H_9NO_3Cu \xrightarrow{(273\sim348)℃} C_7H_6NO_3Cu$
$\xrightarrow{(348\sim480)℃} CuO$；

(d) $(C_{15}H_{13}NO_3Cu)_2 \cdot H_2O \xrightarrow{(107\sim164)℃} (C_{15}H_{13}NCu)_2 \xrightarrow{(257\sim321)℃} 2CuO$；

· 配合物的热分解机理和活化能

(a) 阶段 2：2 级化学反应，$E = 180.5 kJ \cdot mol^{-1}$；

(b) 阶段 2：Avrami-Erofeev 方程（成核和生长，$n = 1.5$），$E = 212.5 kJ \cdot mol^{-1}$；

(c) 阶段 4：Avrami-Erofeev 方程（成核和生长，$n = 2$），$E = 197.5 kJ \cdot mol^{-1}$

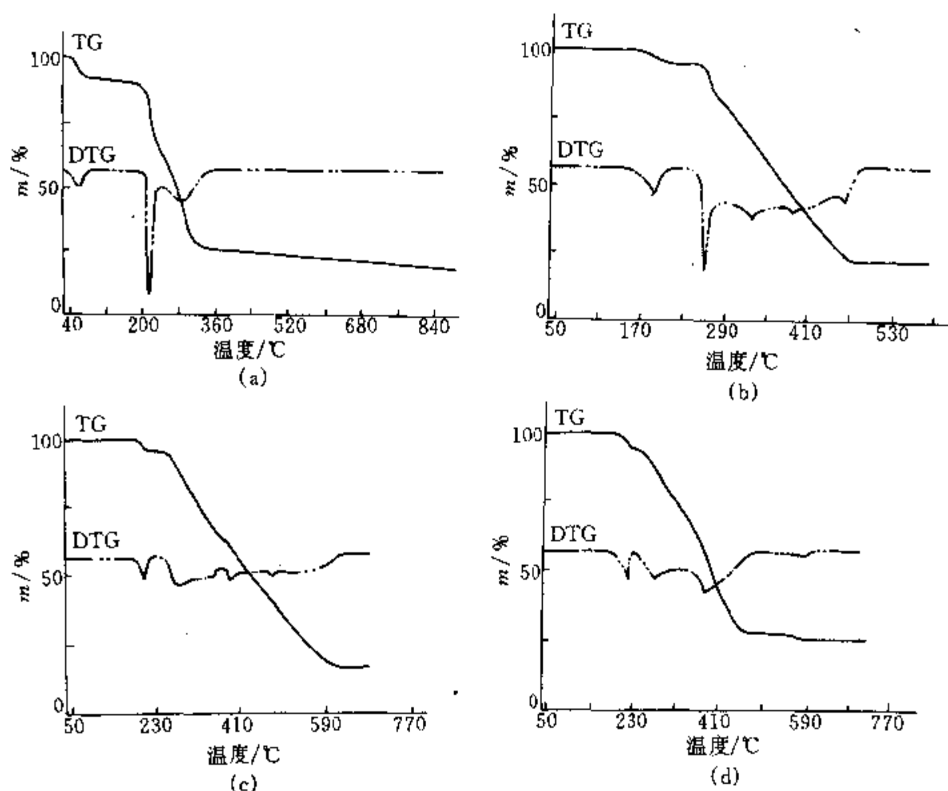


图 12-17　3-甲氧基水杨醛白氨酸合铜(Ⅱ)单乙醇盐(a)、3-甲氧基水杨醛白氨酸一水合镍(Ⅱ)(b)、3-甲氧基水杨醛苯丙氨酸一水合镍(Ⅱ)(c)和 3-甲氧基水杨醛丙氨酸一水合锌(Ⅱ)(d)的 TG-DTG 曲线[7]

试样名称　(a)3-甲氧基水杨醛白氨酸合铜(Ⅱ)单乙醇盐；(b)3-甲氧基水杨醛白氨酸一水合镍(Ⅱ)；(c)3-甲氧基水杨醛苯丙氨酸一水合镍(Ⅱ)；(d)3-甲氧基水杨醛丙氨酸一水合锌(Ⅱ)

化学式(a)$Cu(C_7H_6O_2CH{=}NC_6H_{10}O_2)\cdot(C_2H_5OH)$;(b)$Ni(C_7H_6O_2CH{=}NC_6H_{10}O_2)\cdot(H_2O)$;(c)$Ni(C_7H_6O_2CH{=}NC_9H_8O_2)\cdot(H_2O)$;(d)$Zn(C_7H_6O_2CH{=}NC_3H_4O_2)\cdot(H_2O)$

试样来源　自制

试样量　(2~4) mg; 升温速率　10℃ min^{-1}; 气氛　N_2, 40ml·min^{-1}; 仪器　Perkin-Elmer TGS-2

测试结果:

· 配合物的热分解温度和失重率(%)

(a) (40~90)℃, 11.48;　(185~347)℃, 70.64;

(b) (134~225)℃, 5.56;　(230~475)℃, 74.91;

(c) (183~232)℃, 5.21;　(240~526)℃, 79.86;

(d) (172~230)℃, 6.39;　(230~672)℃, 67.36

· 配合物的热分解机理和活化能

(a) 阶段 1: 2 级化学反应, $E=135.4kJ\cdot mol^{-1}$;

(b) 阶段 1: Avrami-Erofeev 方程(成核和生长, $n=1$), $E=145.2kJ\cdot mol^{-1}$;

(c) 阶段 1: Avrami-Erofeev 方程(成核和生长, $n=1$), $E=233.5kJ\cdot mol^{-1}$;

(d) 阶段 1: 收缩的几何形状(球对称), $E=181.6kJ\cdot mol^{-1}$

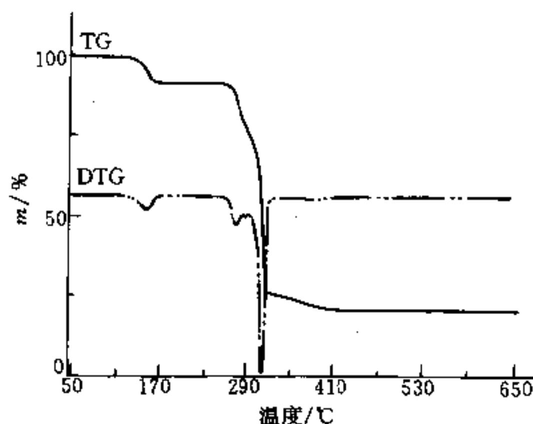


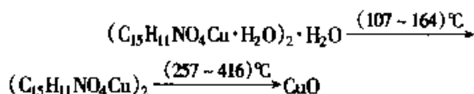
图 12-18　双-3-甲氧基水杨醛邻氨基苯甲酸一水合铜(Ⅱ)单水合物的 TG-DTG 曲线[8]

试样名称　双-3-甲氧基水杨醛邻氨基苯甲酸一水合铜(Ⅱ)单水合物;化学式　$(C_{15}H_{11}NO_4Cu\cdot H_2O)_2\cdot H_2O$;试样来源　自制

试样量　4.6160mg; 升温速率　10℃ min^{-1}; 气氛　N_2 气, 40ml·min^{-1}; 仪器　Perkin-Elmer TGS-2

测试结果:

· 配合物的热分解过程



$$(C_{15}H_{11}NO_4Cu\cdot H_2O)_2\cdot H_2O \xrightarrow{(107\sim164)℃} (C_{15}H_{11}NO_4Cu)_2 \xrightarrow{(257\sim416)℃} CuO$$

· 配合物的热分解机理和活化能

阶段 1: 收缩的几何形状(球对称), $E=161.8 kJ\cdot mol^{-1}$

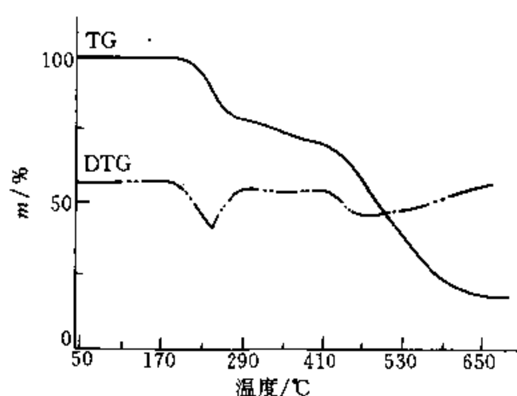


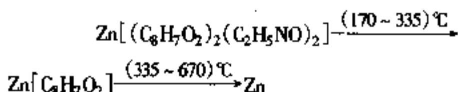
图 12-19　双-N-(2-羟基乙基)邻香兰素二亚胺合锌(Ⅱ)的 TG-DTG 曲线[9]

试样名称　双-N-(2-羟基乙基)邻香兰素二亚胺合锌(Ⅱ); 化学式　$Zn[(C_8H_7O_2)_2(C_2H_5NO)_2]$; 试样来源　自制

试样量　5.2182mg; 升温速率　10℃ min^{-1}; 气氛　N_2 气, 40ml·min^{-1}; 仪器　Perkin-Elmer TGS-2

测试结果:

· 配合物的热分解过程



$$Zn[(C_8H_7O_2)_2(C_2H_5NO)_2] \xrightarrow{(170\sim335)℃} Zn[C_8H_7O_2] \xrightarrow{(335\sim670)℃} Zn$$

· 配合物的热分解机理

阶段 1: 2 级化学反应

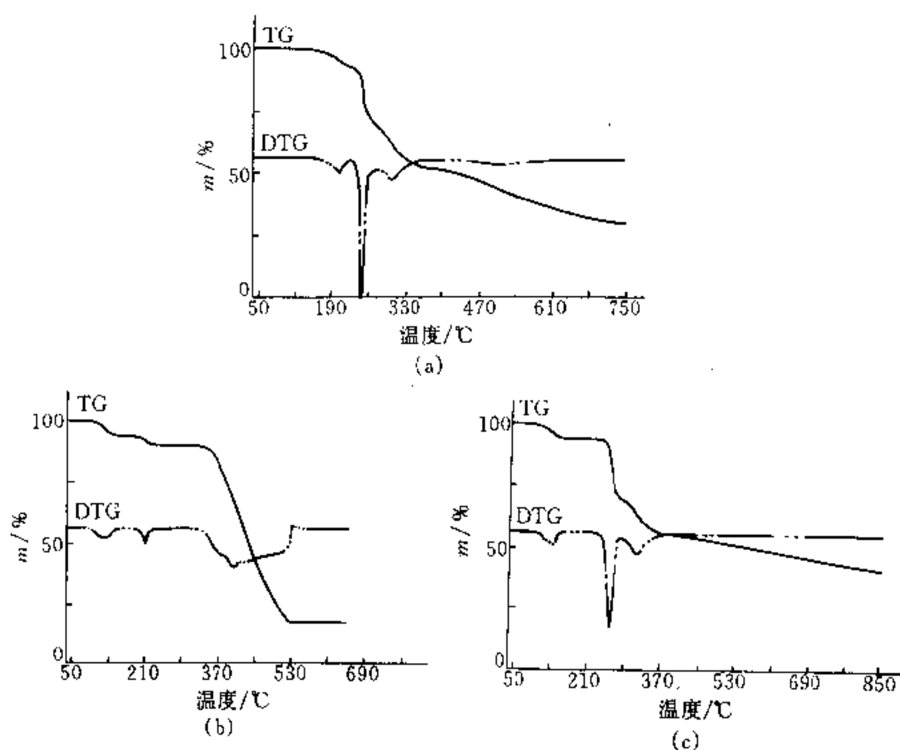


图 12-20　邻香兰素甘氨酸一水合铜(Ⅱ)(a)、2,4-二羟基苯乙酮乙二胺一水合铜(Ⅱ)(b)和2,4-二羟基苯乙酮乙二胺半个乙酸一水合镍(Ⅱ)(c)的TG-DTG曲线[10]

试样名称　(a)邻香兰素甘氨酸一水合铜(Ⅱ);(b)2,4-二羟基苯乙酮乙二胺一水合铜(Ⅱ);(c)2,4-二羟基苯乙酮乙二胺半个乙酸一水合镍(Ⅱ)

化学式　(a) $Cu(C_7H_6O_2CH=NC_2H_2O_2)\cdot(H_2O)$; (b) $Cu[C_6H_4O_2C(CH_3)=NC_2H_4N=C(CH_3)C_6H_4O_2]\cdot(H_2O)$; (c) $Ni[C_6H_4O_2C(CH_3)=NC_2H_4N=C(CH_3)C_6H_4O_2]\cdot(0.5CH_3COOH)\cdot(H_2O)$

试样来源　自制

试样量　(2～5) mg; 升温速率　10℃ min^{-1}; 气氛　N_2气, 40ml·min^{-1}; 仪器　Perkin-Elmer TGS-2

测试结果:

· 配合物的热分解温度

(a) (123～221)℃;　(221～294)℃;(294～745)℃

(b) (77～156)℃;　(229～288)℃;(288～850)℃

(c) (80～101)℃;　(101～178)℃;(178～603)℃

· 配合物的热分解机理

(a) 阶段 2: Avrami-Erofeev 方程 (成核和生长, $n=2$);

(b) 阶段 2: Avrami-Erofeev 方程 (成核和生长, $n=1.5$);

(c) 阶段 2: Avrami-Erofeev 方程 (成核和生长, $n=1.5$)

第三节 其他稀土配合物的热分析曲线

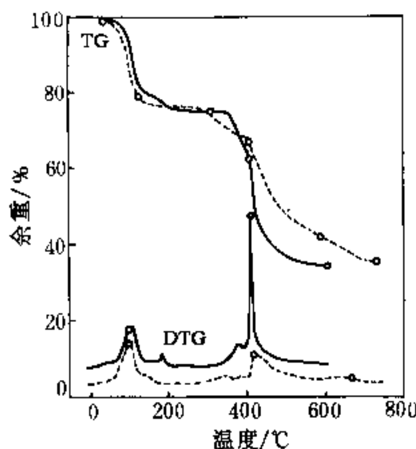


图 12-21 十水草酸钇在空气和水蒸气气氛下的TG-DTG曲线[11,12]

——水蒸气 ------空气

试样名称 十水草酸钇；结构式 $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$；试样来源 自制

试样量 10mg左右；升温速率 $10℃ \cdot min^{-1}$；气氛 $50ml \cdot min^{-1}$ Air，或 $50ml \cdot min^{-1} + H_2O$（气）；量程 $10mV \cdot min^{-1}$；仪器 岛津DT-30

测试结果：

· $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ 在水蒸气气氛下的热分解过程：
$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O \longrightarrow Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O \longrightarrow Y_2O_3$

· $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ 在水蒸气气氛下脱水过程的活化能为 $36.6kJ \cdot mol^{-1}$。

· 分解过程不经过 $Y_2O_2CO_3$ 这一中间过程，一步分解为 Y_2O_3，降低了分解温度。

· 分解产物氧化钇具有超微性，其粒度在 0.03μm 左右。

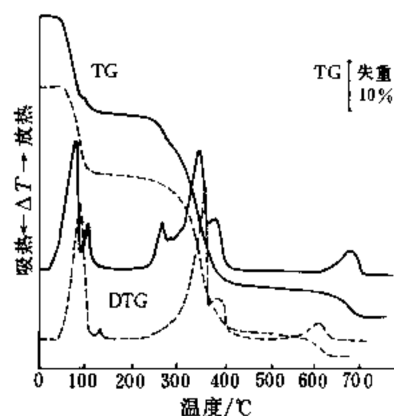


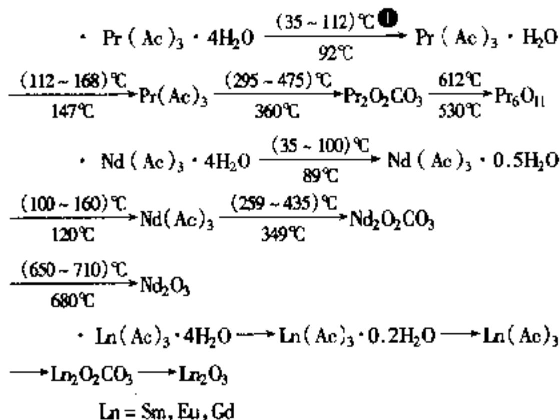
图 12-22 稀土乙酸盐水合物的TG-DTG曲线[13]

（——$Nd(Ac)_3 \cdot 4H_2O$；------$Gd(Ac)_3 \cdot 4H_2O$）

试样名称 稀土乙酸盐；结构式 $Ln(Ac)_3 \cdot 4H_2O$；试样来源 自制

试样量 10mg；升温速率 $10℃ \cdot min^{-1}$；气氛 空气，$50ml \cdot min^{-1}$；量程 $4mV \cdot min^{-1}$；仪器 岛津DT-30

测试结果：



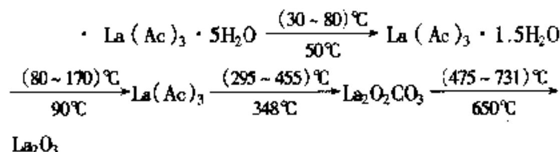
· $Pr(Ac)_3 \cdot 4H_2O \xrightarrow[92℃]{(35\sim112)℃ ①} Pr(Ac)_3 \cdot H_2O \xrightarrow[147℃]{(112\sim168)℃} Pr(Ac)_3 \xrightarrow[360℃]{(295\sim475)℃} Pr_2O_2CO_3 \xrightarrow[530℃]{612℃} Pr_6O_{11}$

· $Nd(Ac)_3 \cdot 4H_2O \xrightarrow[89℃]{(35\sim100)℃} Nd(Ac)_3 \cdot 0.5H_2O \xrightarrow[120℃]{(100\sim160)℃} Nd(Ac)_3 \xrightarrow[349℃]{(259\sim435)℃} Nd_2O_2CO_3 \xrightarrow[680℃]{(650\sim710)℃} Nd_2O_3$

· $Ln(Ac)_3 \cdot 4H_2O \longrightarrow Ln(Ac)_3 \cdot 0.2H_2O \longrightarrow Ln(Ac)_3 \longrightarrow Ln_2O_2CO_3 \longrightarrow Ln_2O_3$

Ln = Sm, Eu, Gd

脱水过程活化能 E 在 $66.5\sim84kJ \cdot mol^{-1}$ 之间，分解过程的活化能在 $(225.4\sim244.9)kJ \cdot mol^{-1}$ 之间。



· $La(Ac)_3 \cdot 5H_2O \xrightarrow[50℃]{(30\sim80)℃} La(Ac)_3 \cdot 1.5H_2O \xrightarrow[90℃]{(80\sim170)℃} La(Ac)_3 \xrightarrow[348℃]{(295\sim455)℃} La_2O_2CO_3 \xrightarrow[650℃]{(475\sim731)℃} La_2O_3$

① 箭头以上为反应的温度范围，箭头下为峰温，下同。

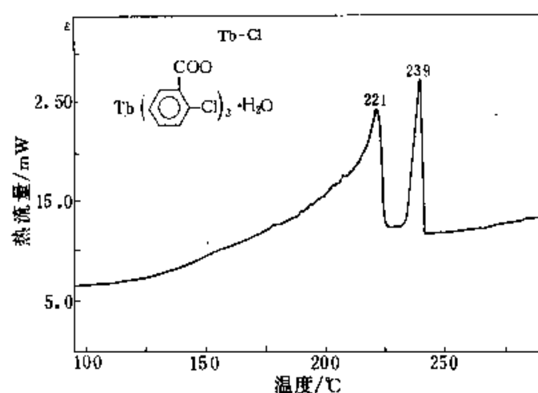


图 12-23 邻氯苯甲酸铽的 DSC 曲线[14]

试样名称 邻氯苯甲酸铽;试样来源 自制

试样量 15.2mg;升温速率 30℃·min^{-1};气氛 50ml·min^{-1}氮气;量程 50mV;仪器 PERKIN—ELMER

测试结果:

- 配合物脱配位水水峰温为 221℃。
- 脱水焓 $\Delta H = 73.0 kJ\cdot mol^{-1}$。
- 配位物在 239℃左右发生固-固相变,相变焓 16.0kJ·mol^{-1}。

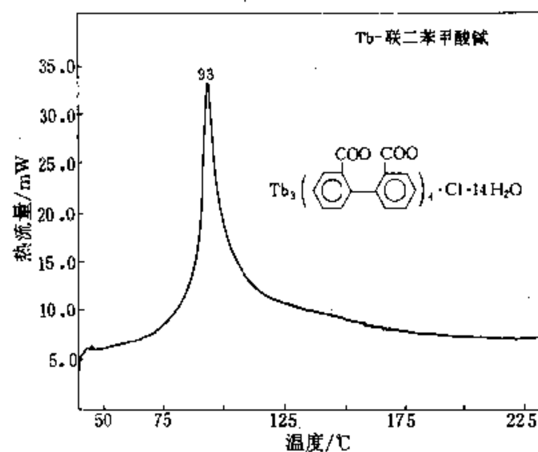


图 12-24 2,2′-联二苯甲酸铽的 DSC 曲线[14]

试样名称 2,2′-联二苯甲酸铽; 试样来源 自制

试样量 7.5mg; 升温速率 30℃·min^{-1}; 气氛 氮气, 50ml·min^{-1}; 量程 50mV; 仪器 PEDSC-7

测试结果:

- 配合物一步脱水, 脱水峰温为 93.4℃。
- 配合物脱水焓 $\Delta H = 582.8 kJ\cdot mol^{-1}$。

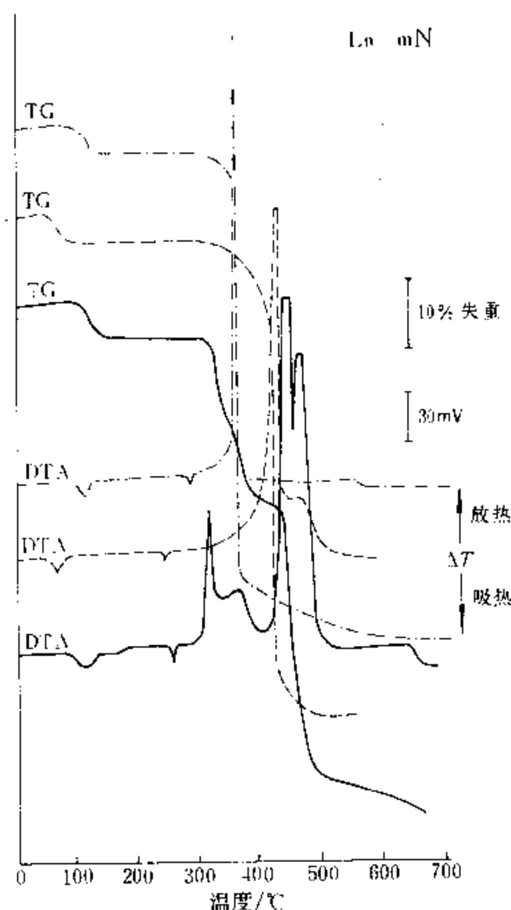


图 12-25 稀土间硝基苯甲酸配合物的 TG-DTA 曲线[14]

——$LaL_3 \cdot 2H_2O$、------$LuL_3 \cdot 2H_2O$ —·—·—$NdL_3 \cdot 2H_2O$

试样名称 间硝基苯甲酸稀土配合物；结构式 $LnL_3 \cdot nH_2O$，$n=2$，Ln = La→Lu + Y；$n=0$ Ln = Sc；试样来源 自制

试样量 10mg；升温速率 10℃·min⁻¹；气氛 空气，50ml·min⁻¹；DTA 量程 250mV；仪器 岛津 DT-30

测试结果：

· 含水的稀土间硝基苯甲酸配合物脱水过程一步完成。

· 配合物在 300℃左右有固-固相变。

· 稀土配合物的脱水温度随原子序数的增加逐渐降低，而分解温度则升高。

· 脱水过程的活化能随原子序数的变化呈 W 效应

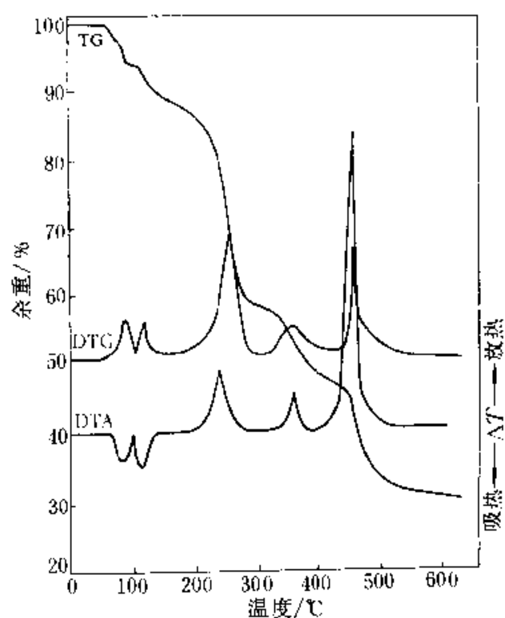
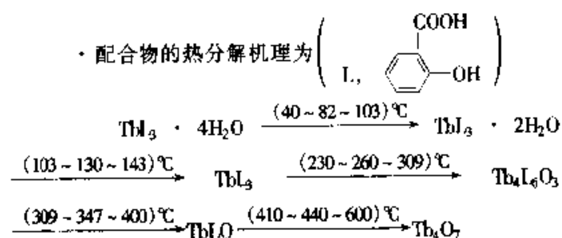


图 12-26 邻羟基苯甲酸铽配合物的 TG-DTG-DTA 曲线[14]

试样名称 邻羟基苯甲酸铽；试样来源 自制

试样量 10mg 左右；升温速率 10℃·min⁻¹；气氛 空气，50ml·min⁻¹；量程 250mV；DTA，10μV，DTG；仪器 岛津 DT-30

测试结果：



· 配合物的热分解机理为（L，邻羟基苯甲酸根）

$$TbL_3 \cdot 4H_2O \xrightarrow{(40\sim82\sim103)℃} TbL_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{(103\sim130\sim143)℃} TbL_3 \xrightarrow{(230\sim260\sim309)℃} Tb_4L_6O_3 \xrightarrow{(309\sim347\sim400)℃} TbLO \xrightarrow{(410\sim440\sim600)℃} Tb_4O_7$$

· 两步脱水过程的活化能为 40.1kJ·mol⁻¹和 58.8 kJ·mol⁻¹。

· 脱水焓分别为 70kJ·mol⁻¹和 85.3kJ·mol⁻¹。

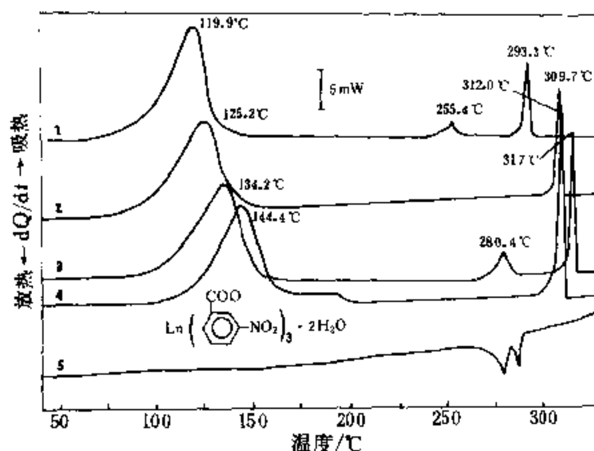


图 12-27 稀土间硝基苯甲酸配合物的 DSC 曲线[15]（HL = 间硝基苯甲酸，COOH，NO_2）

样品名称 稀土间硝基苯甲酸 1—$YL_3 \cdot 2H_2O$；2—$HoL_3 \cdot 2H_2O$；3－$TbL_3 \cdot 2H_2O$；4—$PrL_3 \cdot 2H_2O$；5—$HoL_3 \cdot 2H_2O$ 降温 DSC 曲线

试样来源 自制

试样量 15mg 左右；升温（降温）速率 30℃·min^{-1}；气氛 N_2 气，50ml·min^{-1}； 量程 50mW；仪器 P-EDSC-7

测试结果：

- 配合物 $LnL_3 \cdot 2H_2O$（Ln = La→Lu + Y）脱水过程的焓变。

  ΔH 在 119.4～152.4kJ·mol^{-1}之间。

- 配合物LnL_3(Ln = Nd→Dy + Er + Tm + Y)在 300℃左右出现 2 个固-固相变过程。
- 配合物发生 2 个相变过程，其总的焓变 ΔH 在 14.0～30kJ·mol^{-1}之间。

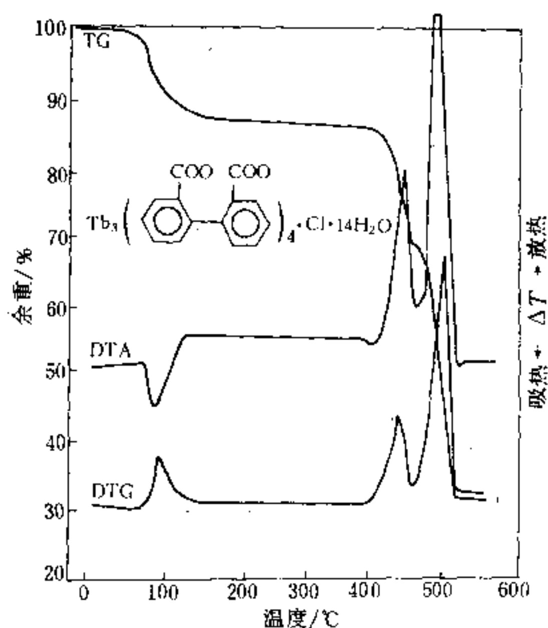


图 12-28 联二苯甲酸铽配合物的 TG-DTG-DTA 曲线[14]

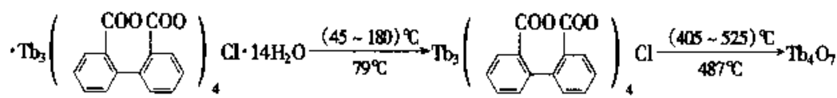
试样名称　联二苯甲酸铽；试样来源　自制

试样量　10mg 左右；升温速率　10℃·min^{-1}；气氛　空气，50ml·min^{-1}；量程　DTA 250mV，DTG　10μV；仪器　岛津 DT-30

测试结果：

· 配合物脱水过程的活化能为 70.8kJ·mol^{-1}（Kissinger 法）和 66.2kJ·mol^{-1}（Ozawa 法）。

· 分解产物具有超微性。



$$\cdot Tb_3\left(\text{(COO)}_2C_6H_4C_6H_4\right)_4Cl\cdot 14H_2O \xrightarrow[79℃]{(45\sim180)℃} Tb_3\left(\text{(COO)}_2C_6H_4C_6H_4\right)_4Cl \xrightarrow[487℃]{(405\sim525)℃} Tb_4O_7$$

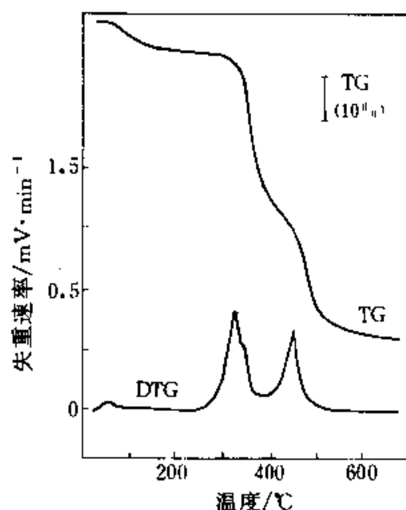


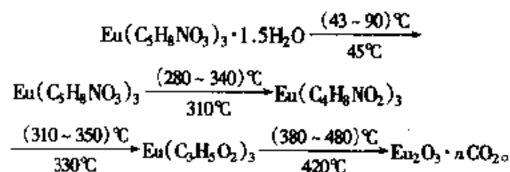
图 12-29　*N*-乙酰基丙氨酸铕配合物的 TG-DTG 曲线[16]

试样名称　*N*-乙酰基丙氨酸铕；试样来源　自制

试样量　2.1mg；升温速率　5℃·min^{-1}；气氛　空气，60ml·min^{-1}；量程　10μV(DTG)；仪器　岛津 DT-30

测试结果：

· 配合物的热分解机理：



$$Eu(C_5H_8NO_3)_3\cdot 1.5H_2O \xrightarrow[45℃]{(43\sim90)℃} Eu(C_5H_8NO_3)_3 \xrightarrow[310℃]{(280\sim340)℃} Eu(C_4H_8NO_2)_3 \xrightarrow[330℃]{(310\sim350)℃} Eu(C_3H_5O_2)_3 \xrightarrow[420℃]{(380\sim480)℃} Eu_2O_3\cdot nCO_2。$$

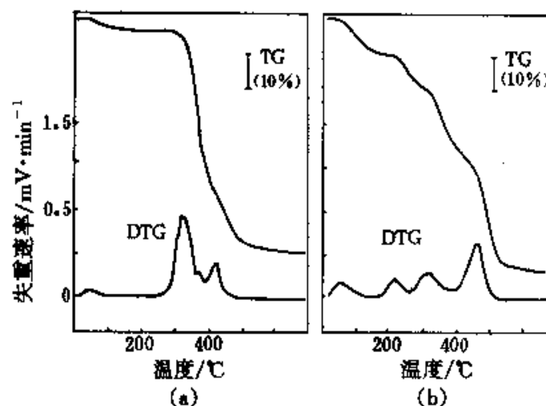
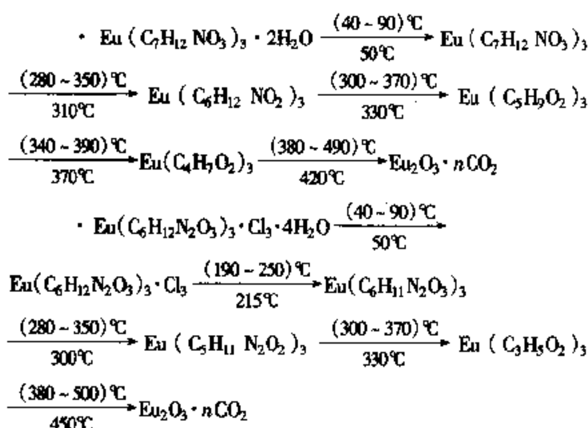


图 12-30　稀土生物有机配合物的 TG-DTG 曲线[16]

试样名称　(a) *N*-乙酰基缬氨酸铕；(b) *N*-丙氨酰基丙氨酸铕；试样来源　自制

试样量　2.5mg；气氛　空气，60ml·min^{-1}；升温速率　5℃·min^{-1}；量程　DTG-10μV；仪器　岛津 DT-30

测试结果：



$$\cdot\ Eu(C_7H_{12}NO_3)_3\cdot 2H_2O \xrightarrow[50℃]{(40\sim90)℃} Eu(C_7H_{12}NO_3)_3 \xrightarrow[310℃]{(280\sim350)℃} Eu(C_6H_{12}NO_2)_3 \xrightarrow[330℃]{(300\sim370)℃} Eu(C_5H_9O_2)_3 \xrightarrow[370℃]{(340\sim390)℃} Eu(C_4H_7O_2)_3 \xrightarrow[420℃]{(380\sim490)℃} Eu_2O_3\cdot nCO_2$$

$$\cdot\ Eu(C_6H_{12}N_2O_3)_3\cdot Cl_3\cdot 4H_2O \xrightarrow[50℃]{(40\sim90)℃} Eu(C_6H_{12}N_2O_3)_3\cdot Cl_3 \xrightarrow[215℃]{(190\sim250)℃} Eu(C_6H_{11}N_2O_3)_3 \xrightarrow[300℃]{(280\sim350)℃} Eu(C_5H_{11}N_2O_2)_3 \xrightarrow[330℃]{(300\sim370)℃} Eu(C_3H_5O_2)_3 \xrightarrow[450℃]{(380\sim500)℃} Eu_2O_3\cdot nCO_2$$

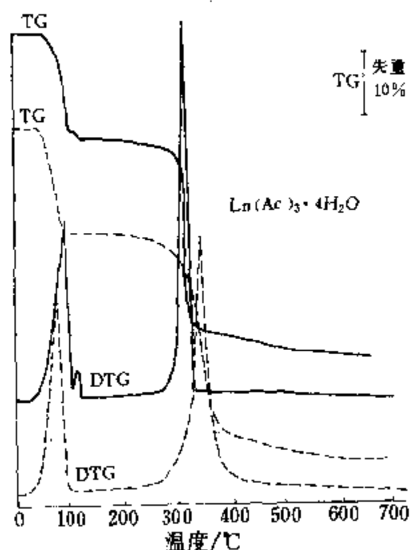


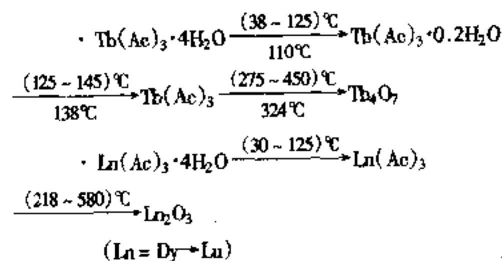
图 12-31　重稀土乙酸盐的 TG-DTG 曲线[17]

——Tb(Ac)$_3$·4H$_2$O，------Yb(Ac)$_3$·4H$_2$O

试样名称　重稀土乙酸盐；结构式　Ln(Ac)$_3$·4H$_2$O (Ln = Tb→Lu)；试样来源　自制

试样量　10mg 左右；升温速率　10℃·min^{-1}；气氛　空气，50ml·min^{-1}；量程　10μV(DTG)；仪器　岛津 DT-30

测试结果：



· $Tb(Ac)_3 \cdot 4H_2O \xrightarrow[110℃]{(38\sim125)℃} Tb(Ac)_3 \cdot 0.2H_2O \xrightarrow[138℃]{(125\sim145)℃} Tb(Ac)_3 \xrightarrow[324℃]{(275\sim450)℃} Tb_4O_7$

· $Ln(Ac)_3 \cdot 4H_2O \xrightarrow{(30\sim125)℃} Ln(Ac)_3 \xrightarrow{(218\sim580)℃} Ln_2O_3$

(Ln = Dy→Lu)

· 脱水过程的活化能 $E_{Tb(Ac)_3 \cdot 4H_2O} = 81.3kJ \cdot mol^{-1}$，其余在 78～99kJ·mol^{-1}之间，分解过程的活化能在 90.4～179kJ·mol^{-1}之间。脱水焓 ΔH 在 −183～−225kJ·mol^{-1}之间，分解焓在 341～576.9kJ·mol^{-1}之间

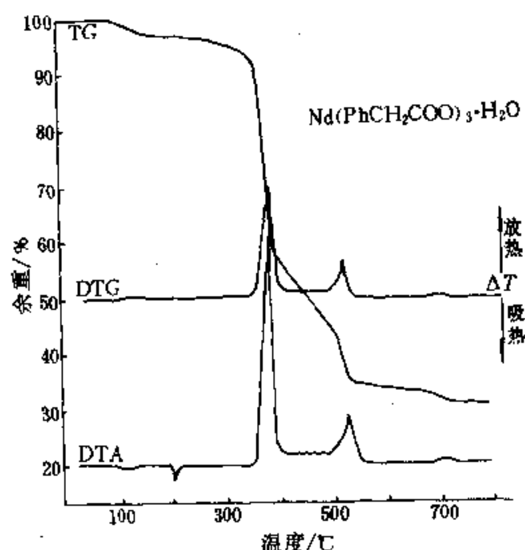


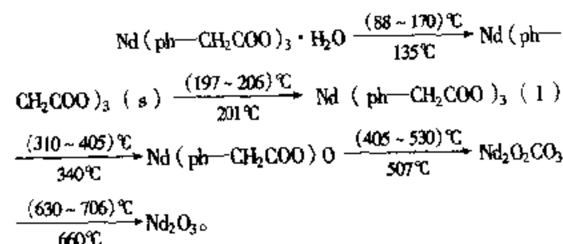
图 12-32　苯乙酸钕配合物的 TG-DTG-DTA 曲线[18]

试样名称　苯乙酸钕；结构式　Nd(ph—CH$_2$COO)$_3$·H$_2$O；样品来源　自制

试样量　10mg；升温速率　10℃·min^{-1}；气氛　空气，50ml·min^{-1}；量程　DTG　10μV，DTA　250mV；仪器　岛津 DT-30

测试结果：

· 苯乙酸钕的热分解机理为：



$$Nd(ph—CH_2COO)_3 \cdot H_2O \xrightarrow[135℃]{(88\sim170)℃} Nd(ph—CH_2COO)_3(s) \xrightarrow[201℃]{(197\sim206)℃} Nd(ph—CH_2COO)_3(l) \xrightarrow[340℃]{(310\sim405)℃} Nd(ph—CH_2COO)O \xrightarrow[507℃]{(405\sim530)℃} Nd_2O_2CO_3 \xrightarrow[660℃]{(630\sim706)℃} Nd_2O_3$$。

· 配合物的脱水焓 $\Delta H_{脱水} = 30kJ \cdot mol^{-1}$。

· 熔化焓、熔化熵为：$\Delta H_{相变} = 25.3kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta S = \frac{\Delta H_{熔化}}{T} = 53.4J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。

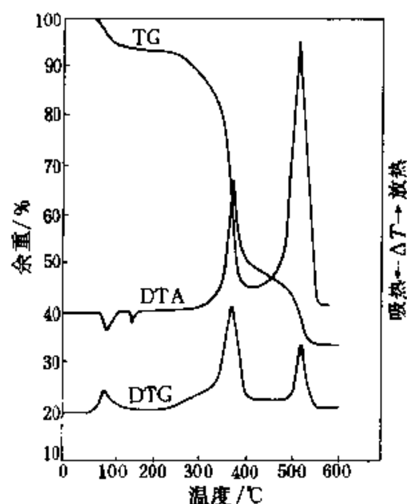


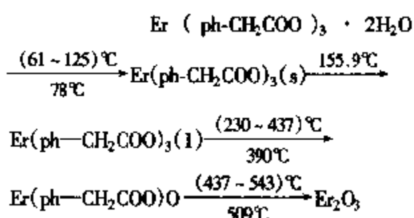
图 12-33 苯乙酸铒配合物的 TG-DTG-DTA 曲线[19]

试样名称 苯乙酸铒；结构式 $Er(phCH_2COO)_3\cdot 2H_2O$；样品来源 自制

试样量 10mg；升温速率 $10℃\cdot min^{-1}$；气氛 空气，$50ml\cdot min^{-1}$；量程 DTG $10\mu V$，DTA 250mV；仪器 岛津 DT-30

测试结果：

· 配合物的热分解机理：



$$Er(ph\text{-}CH_2COO)_3\cdot 2H_2O \xrightarrow[78℃]{(61\sim125)℃} Er(ph\text{-}CH_2COO)_3(s) \xrightarrow{155.9℃}$$

$$Er(ph—CH_2COO)_3(l) \xrightarrow[390℃]{(230\sim437)℃}$$

$$Er(ph—CH_2COO)O \xrightarrow[509℃]{(437\sim543)℃} Er_2O_3$$

· 脱水过程活化能 $\Delta H = 97.2kJ\cdot mol^{-1}$，$n = 2$。

· 脱水焓 $82.2kJ\cdot mol^{-1}$，熔化焓 $38.1kJ\cdot mol^{-1}$，熔化熵 $88.9J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

· 2 个水分子均为配位水。

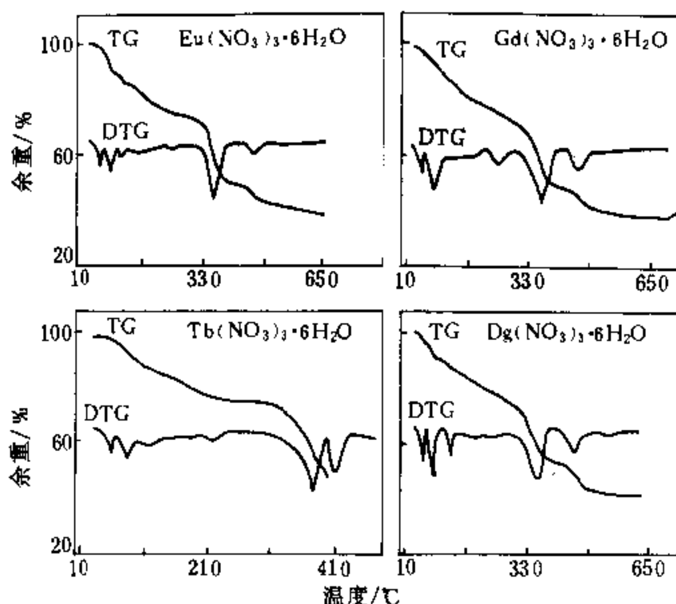


图 12-34 稀土水合硝酸盐的 TG-DTG 曲线[20]

试样名称 稀土水合硝酸盐；结构式 $Ln(NO_3)_3\cdot nH_2O$（Ln = Eu，Gd，Tb，Dy）；试样来源 自制

试样量 10mg 左右；升温速率 $10℃\cdot min^{-1}$；气氛 N_2 气，$50ml\cdot min^{-1}$；量程 $20\mu V$(DTG)；仪器 P-E-TG-2

测试结果：

· $Eu(NO_3)_3\cdot 6H_2O$，$Eu(NO_3)_3\cdot 5H_2O$，$Eu(NO_3)_3\cdot 3.5H_2O$，$Gd(NO_3)_3\cdot 6H_2O$，$Gd(NO_3)_3\cdot 5H_2O$，$Gd(NO_3)_3\cdot 3.5H_2O$，$Tb(NO_3)_3\cdot 6H_2O$，$Tb(NO_3)_3\cdot 5H_2O$，$Tb(NO_3)_3\cdot 3.5H_2O$，$Dy(NO_3)_3\cdot 6H_2O$，$Dy(NO_3)_3\cdot 5H_2O$，$Dy(NO_3)_3\cdot 3.5H_2O$，$Dy(NO_3)_3\cdot 3H_2O$ 的热分解机理见文献[10]。

· 脱水过程各步的活化能在 $(80\sim170)kJ\cdot mol^{-1}$ 之间。

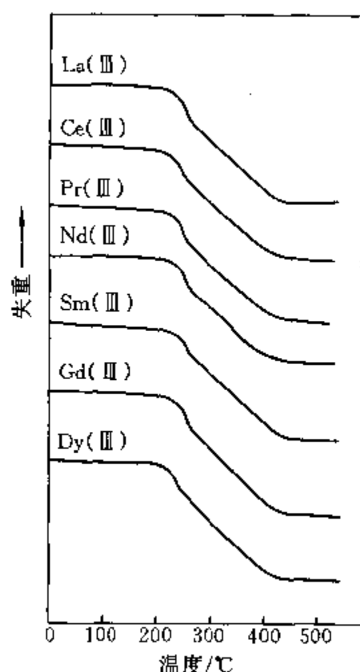


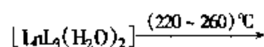
图 12-35 稀土与3-氨基-2-羟基-1,4-萘醌配合物的TG曲线[21]

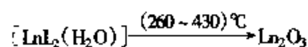
试样名称 稀土3-氨基-2-羟基-1,4-萘醌配合物；配合物组成 $[LnL_3(H_2O)_2]$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, L = C_{10}H_6NO_3$)；试样来源 自制

升温速率 5℃·min⁻¹；气氛 空气；仪器 STA 409NGG热分析仪

测试结果：

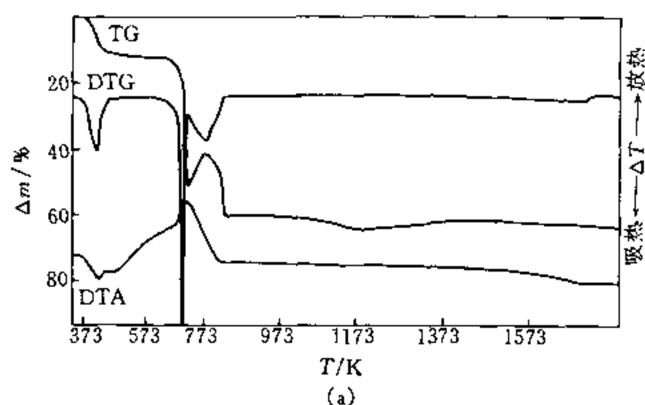
· 配合物热分解过程：





$$[LnL_3(H_2O)_2] \xrightarrow{(220 \sim 260)℃} [LnL_2(H_2O)] \xrightarrow{(260 \sim 430)℃} Ln_2O_3$$

· 热分解过程活化能分别为 (62.3～153.4)kJ·mol⁻¹和(34.7～54.9)kJ·mol⁻¹



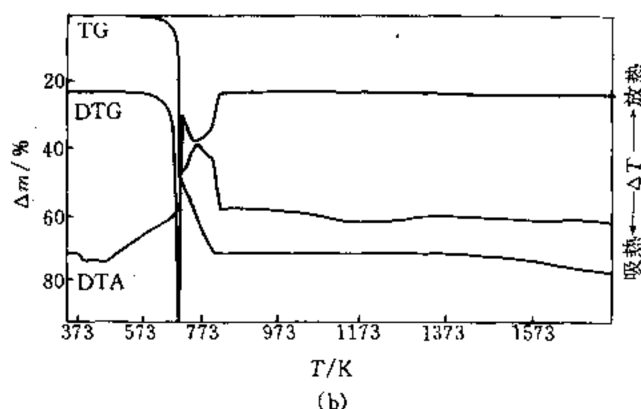


图 12-36 稀土-2,6-二氯苯甲酸配合物的TG-DTG-DTA曲线[22]

(a) $La(C_7H_3O_2Cl_2)_3·6H_2O$；(b) $La(C_7H_3O_2Cl_2)_3$

试样名称 稀土2,6-二氯苯甲酸配合物；配合物组成 $LnL_3·nH_2O$ ($Ln = La～Lu, Y, L = C_7H_3O_2Cl_2, n = 1,2,4,6$)；试样来源 自制

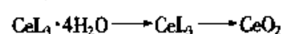
试样量 100mg；升温速率 7.5K·min⁻¹(轻稀土配合物)，10K·min⁻¹(钇和重稀土配合物)；气氛 空气；量程 500μV(DTG)，500μV(DTA)；仪器 Q-1500D示差热分析仪

测试结果：

· 热分解过程 $LnL_3·H_2O \longrightarrow LnL_3 \longrightarrow LnOCl \rightarrow Ln_2O_3$, Ln = Y, Ho—Lu







$LnL_3·4H_2O \longrightarrow LnL_3 \longrightarrow LnOCl \rightarrow Ln_2O_3, Pr_6O_{11}$, Ln = Pr—Gd

$LnL_3·2H_2O \longrightarrow LnL_3 \longrightarrow LnOCl \rightarrow Ln_2O_3, Tb_4O_7$, Ln = Tb, Dy

$CeL_3·4H_2O \longrightarrow CeL_3 \longrightarrow CeO_2$

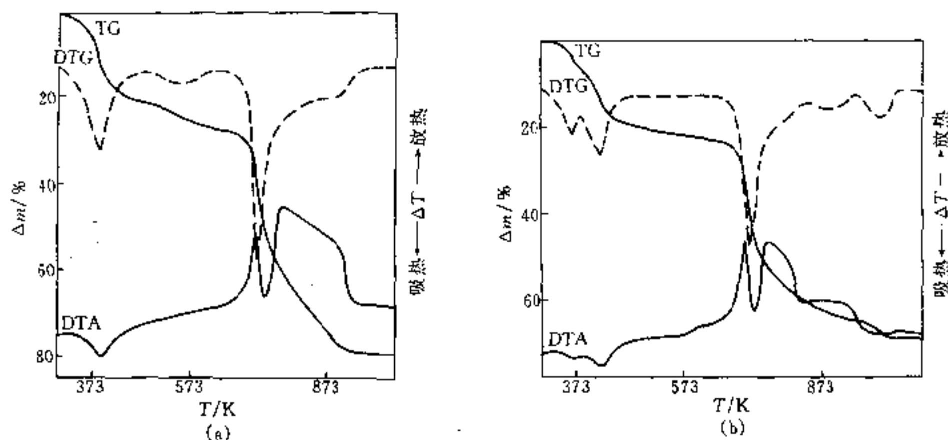


图 12-37　稀土吡啶-2,4-二羧酸配合物的 TG-DTG-DTA 曲线[23]

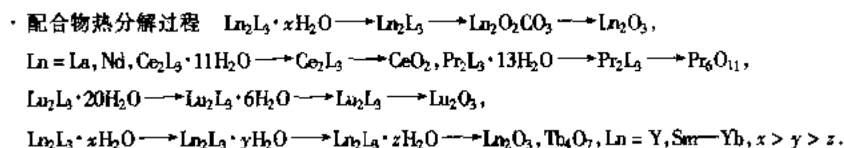
(a)$Y_2(C_7H_3NO_4)_3\cdot 19H_2O$;(b)$La_2(C_7H_3NO_4)_3\cdot 14H_2O$

试样名称　稀土吡啶 2,4-二羧酸配合物;配合物组成　$Ln_2L_3\cdot nH_2O(L=C_7H_3NO_4, n=11\sim 29)$;试样来源　自制

试样量　100mg;升温速率　$10K\cdot min^{-1}$;气氛　空气;量程　500μV(DTG),500μV(DTA);仪器　Q-1500D 示差热分析仪

测试结果:

· 配合物热分解过程　$Ln_2L_3\cdot xH_2O \longrightarrow Ln_2L_3 \longrightarrow Ln_2O_2CO_3 \longrightarrow Ln_2O_3$,



$Ln = La, Nd$, $Ce_2L_3\cdot 11H_2O \longrightarrow Ce_2L_3 \longrightarrow CeO_2$, $Pr_2L_3\cdot 13H_2O \longrightarrow Pr_2L_3 \longrightarrow Pr_6O_{11}$,

$Lu_2L_3\cdot 20H_2O \longrightarrow Lu_2L_3\cdot 6H_2O \longrightarrow Lu_2L_3 \longrightarrow Lu_2O_3$,

$Ln_2L_3\cdot xH_2O \longrightarrow Ln_2L_3\cdot yH_2O \longrightarrow Ln_2L_3\cdot zH_2O \longrightarrow Ln_2O_3, Tb_4O_7$, $Ln = Y, Sm—Yb$, $x > y > z$.

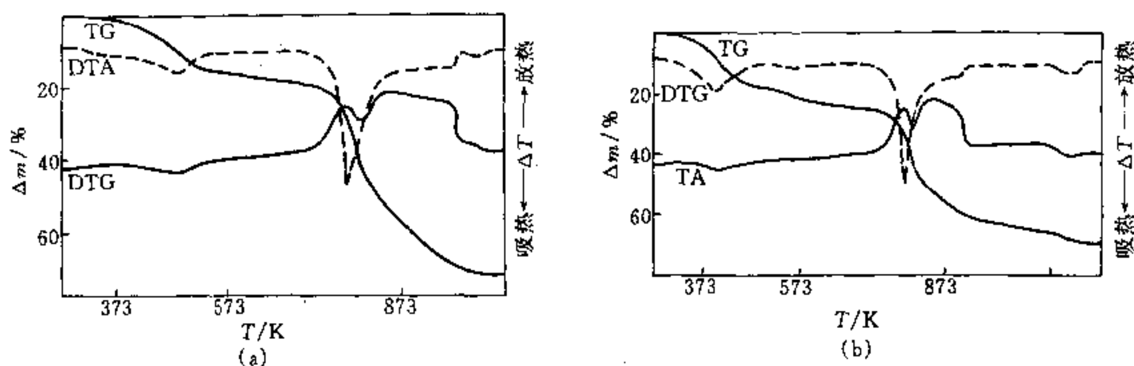


图 12-38　稀土吡啶-2,5-二羧酸配合物的 TG-DTG-DTA 曲线[24]

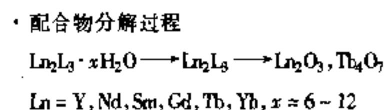
(a) $Y_2(C_7H_3NO_4)_3\cdot 8H_2O$; (b) $La_2(C_7H_3NO_4)_3\cdot 14H_2O$

试样名称　稀土吡啶-2,5-二羧酸配合物;配合物组成　$Ln_2L_3\cdot nH_2O(L=C_7H_3NO_4, n=6\sim 20)$;试样来源　自制

试样量　100mg;升温速率　$10K\cdot min^{-1}$;气氛　空气;量程　500μV(DTG),500μV(DTA);仪器　Q-1500D 示差热分析仪

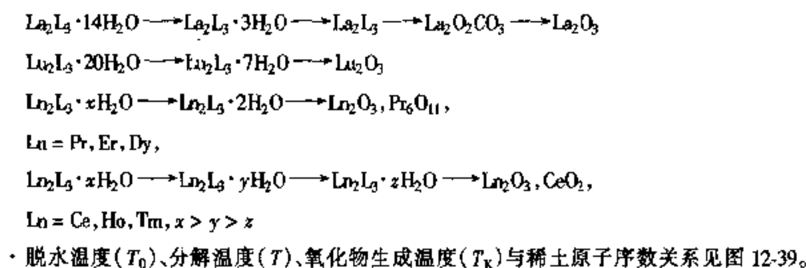
测试结果:

· 配合物分解过程



$Ln_2L_3\cdot xH_2O \longrightarrow Ln_2L_3 \longrightarrow Ln_2O_3, Tb_4O_7$

$Ln = Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Yb$, $x \approx 6\sim 12$



$La_2L_3 \cdot 14H_2O \longrightarrow La_2L_3 \cdot 3H_2O \longrightarrow La_2L_3 \longrightarrow La_2O_2CO_3 \longrightarrow La_2O_3$

$Lu_2L_3 \cdot 20H_2O \longrightarrow Lu_2L_3 \cdot 7H_2O \longrightarrow Lu_2O_3$

$Ln_2L_3 \cdot xH_2O \longrightarrow Ln_2L_3 \cdot 2H_2O \longrightarrow Ln_2O_3, Pr_6O_{11}$,

Ln = Pr, Er, Dy,

$Ln_2L_3 \cdot xH_2O \longrightarrow Ln_2L_3 \cdot yH_2O \longrightarrow Ln_2L_3 \cdot zH_2O \longrightarrow Ln_2O_3, CeO_2$,

Ln = Ce, Ho, Tm, $x > y > z$

· 脱水温度(T_0)、分解温度(T)、氧化物生成温度(T_K)与稀土原子序数关系见图 12-39。

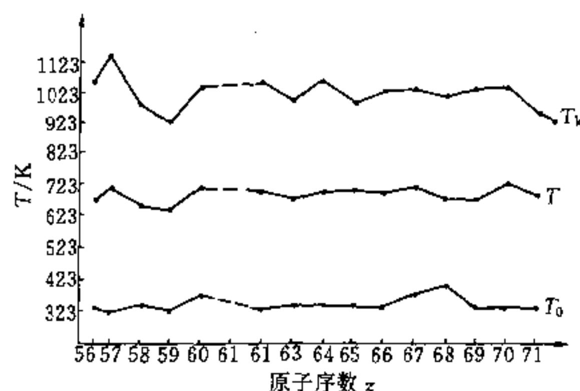


图 12-39 几个特征温度与稀土原子序数的关系

试样名称、仪器与实验条件同图 12-38,数据取自图 12-38。

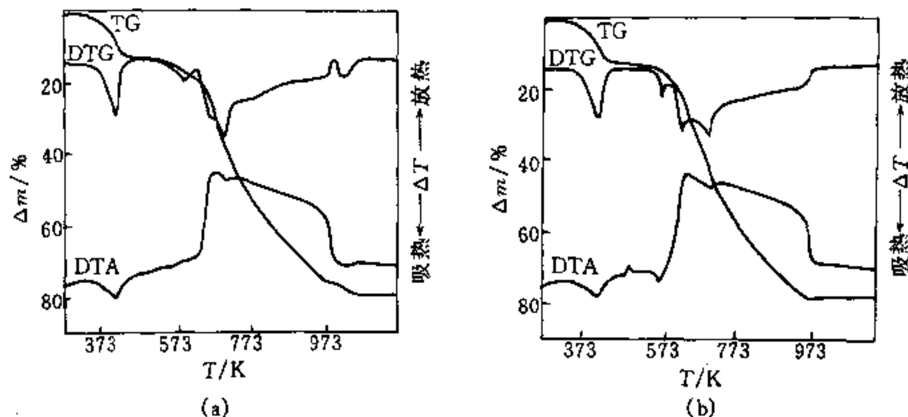


图 12-40 稀土 3,5-二羟基苯甲酸配合物的 TG-DTG-DTA 曲线[25]

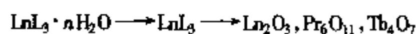
(a)$La(C_7H_5O_4)_3 \cdot 4H_2O$;(b)$Ce(C_7H_5O_4)_3 \cdot 4H_2O$

试样名称 稀土 3,5-二羟基苯甲酸配合物;配合物组成 $LnL_3 \cdot nH_2O$($L = C_7H_5O_4$, $n = 4 \sim 7$);试样来源 自制

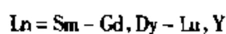
试样量 100mg;升温速率 $10K \cdot min^{-1}$;气氛 空气;量程 500μV(DTG),500μV(DTA);仪器 Q-1500D 示差热分析仪

测试结果:

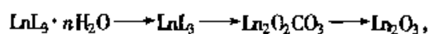
· 配合物分解过程



$LnL_3 \cdot nH_2O \longrightarrow LnL_3 \longrightarrow Ln_2O_3, Pr_6O_{11}, Tb_4O_7$



Ln = Sm - Gd, Dy - Lu, Y



$LnL_3 \cdot nH_2O \longrightarrow LnL_3 \longrightarrow Ln_2O_2CO_3 \longrightarrow Ln_2O_3$,



Ln = La, Nd

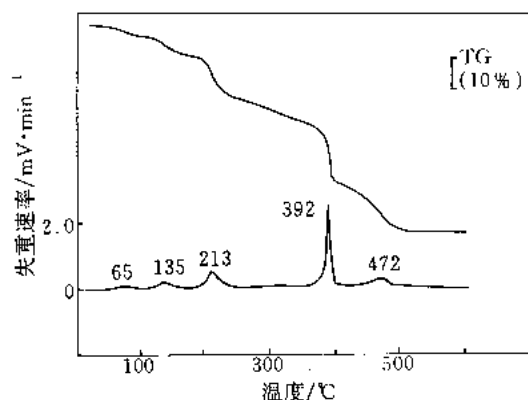


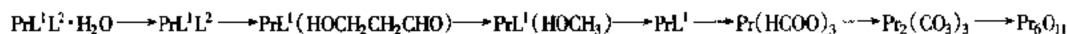
图 12-41 镨与氨三乙酸、丝氨酸三元配合物的 TG-DTG 曲线[26]

试样名称 镨与氨三乙酸、丝氨酸三元配合物;配合物组成 $PrL^1L^2 \cdot H_2O$($L^1 = N(CH_2COO)_3$,$L^2 = CH_2(OH)CH(NH_3)COO$);试样来源 自制

试样量 3.10mg;升温速率 5℃·min⁻¹;气氛 空气,60ml·min⁻¹;仪器 岛津 DT-30

测试结果

· 热分解过程



$PrL^1L^2 \cdot H_2O \longrightarrow PrL^1L^2 \longrightarrow PrL^1(HOCH_2CH_2CHO) \longrightarrow PrL^1(HOCH_3) \longrightarrow PrL^1 \longrightarrow Pr(HCOO)_3 \longrightarrow Pr_2(CO_3)_3 \longrightarrow Pr_6O_{11}$

参 考 文 献

1 Tongshan Sun, Yuting Zhao, Jiahui Jin et al. J Therm Anal, 1995; 45: 317
2 Sun Tong-Shan, Xiao Yu-Mei, Wang Da-Qing et al. Thermochim Acta, 1996; 287: 299
3 肖玉梅.[硕士学位论文].济南:山东大学,1996
4 孙同山,肖玉梅,王大庆等. 化学世界.1996;37(增刊):336; Sun Tong-Shan, Xiao Yu-Mei, Wang Da-Qing et al. J Therm Anal, 1998; 53: 285
5 Shu-Lan Li, De-Xin Liu, Sheng-Qiang Zhang et al. Thermochim Acta, 1996; 275: 215
6 Li Shu-lan, Liu De-xin, Zhou Jian-hua et al. Chem Res Chin Univ, 1996; 12(2): 194
7 李淑兰,王红,刘德信等.化学学报,1995;53:455
8 王红,李淑兰,刘德信等.高等学校化学学报,1994;15(4):485
9 王红,李淑兰,刘德信等.山东大学学报,1995;30(4):474
10 李淑兰,刘德信,崔学桂等.山东大学学报,1993;28(4):442
11 王增林,孙万明,唐功本.稀有金属,1991;15:272
12 孙万明,王增林,唐功本,倪嘉缵.中国稀土学报,1992;10:120
13 王增林,孙万明,唐功本,倪嘉缵.中国稀土学报,1992;10:18
14 王增林,马建方,牛春吉,倪嘉缵.无机化学学报,1992;8:396
15 王增林,牛春吉,马建方,倪嘉缵.应用化学,1993;10:28
16 Jia Y Q, Sun W M, Niu C J. Thermochim Acta, 1992; 196: 85
17 Wang Zenglin, Zhang Wende, Sun Wanming, Ni Jiazuan. Chinese J Rare Earth, 1991; 9: 104
18 王增林,金钟声,牛春吉,倪嘉缵.中国稀土学报,1992;10:102
19 王增林,胡宁海,牛春吉,倪嘉缵.物理化学学报,1992;8:642
20 高胜利,杨祖培,王增林.中国稀土学报,1990;8:110
21 Chikate R C, Bajaj H A, Kumbhar A S et al., Thermochim Acta, 1995; 249: 239
22 Brzyska W. Swita E. Thermochim Acta, 1995; 255: 191
23 Brzyska W, Ozga W. Thermochim Acta, 1996; 273: 205
24 Brzyska W, Ozga W, Thermochim Acta, 1996; 288: 113
25 Brzyska W, Kula A, Thermochim Acta, 1996; 277: 29
26 Sun W M, Niu C J, Jia Y Q. Thermochim Acta, 1992; 208: 181

第十三章　DTA-EGD-GC 联用曲线及数据

本章汇集了固体催化剂、石油抗氧添加剂、煤、矿物和各类化合物鉴定等 5 方面的联用曲线，共计 100 幅。

DTA-EGD-GC 联用技术具有微量、精确、灵敏、快速的特点。它可揭示固体热分解反应历程，探讨气-固相热反应机理。由某个反应温度下逸出气的测定，可判断该温度下 DTA 峰对应的热分解产物。

DTA 曲线的热效应是综合热效应，与 EGD-GC 联用可分辨 DTA 曲线上被掩盖的反应。

DTA 样品坩埚可以认为是一个极其微妙的反应器。只需几毫克试样，就可在不同气氛下进行气-固相的热分解反应（如在惰性气氛下煤的热解、炭化反应）、氧化反应（如在空气气氛下煤的氧化、燃烧反应）、还原反应（H_2、CO 气氛下），以及各种催化反应（配比反应用的原料气）等，从而使 DTA-EGD-GC 在线联用技术在矿物、石油化工、高分子、药物、环境保护以及成分分析等各学科领域得到广泛应用[1-14,34]。

第一节　固体催化剂评价

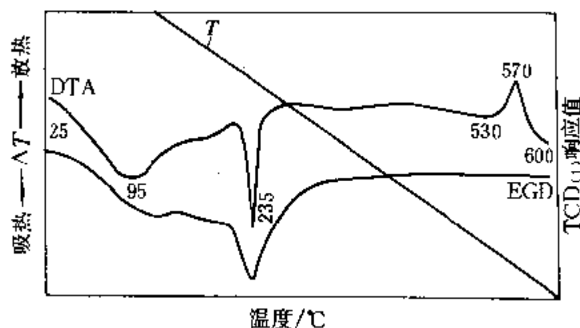


图 13-1　Cu-Fe-O 尖晶石（基体）的 DTA-EGD 曲线[15]

DTA：±100 μV，10℃·min^{-1}；

空气　20 ml·min^{-1}；

试样量　20.8 mg

EGD/TCD❶$_{(1)}$：桥流 100 mA，池温 115℃

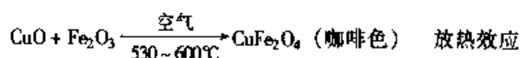
试样来源：华东化工学院工业催化研究所（共沉淀法制备）

曲线解析：

·吸热峰（95℃）　脱吸附水。

·吸热峰（235℃）　Cu $(OH)_2$、$Fe(OH)_3$ 脱羟基水生成 CuO、Fe_2O_3。

·EGD 曲线　放热峰（570℃）为生成尖晶石（AB_2O_4）的固-固相反应，其反应式为



$$CuO + Fe_2O_3 \xrightarrow[530\sim600℃]{空气} CuFe_2O_4 \text{（咖啡色）}\quad 放热效应$$

---

❶ 对于由作者自行设计和组装的双热导检测系统，分别记为 $TCD_{(1)}$ 和 $TCD_{(2)}$，下同。

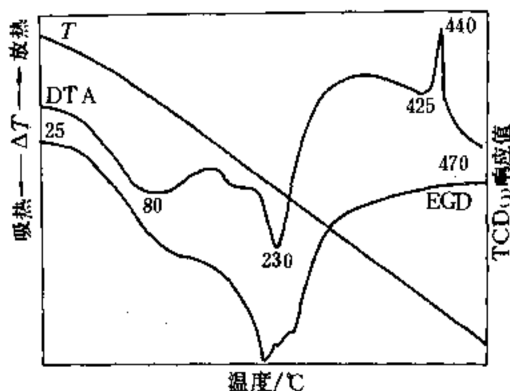


图 13-2 Cu-Cr-O 尖晶石（基体）的 DTA-EGD 曲线（一）[15]

DTA：±100 μV，10℃·min^{-1}；

空气 20 ml·min^{-1}；

试样量 6.37 mg

EGD/TCD(1)：桥流 100 mA，池温 115℃

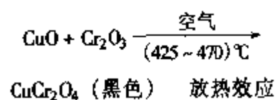
试样来源：华东化工学院工业催化研究所（共沉淀法制备）

曲线解析：

·吸热峰（80℃） 脱吸附水。

·吸热峰（230℃） $Cu(OH)_2$、$Cr(OH)_3$ 脱羟基水生成CuO、Cr_2O_3。

·EGD 曲线 放热峰（440℃）为生成尖晶石（AB_2O_4）的固-固相反应，其反应式为



$$CuO + Cr_2O_3 \xrightarrow[(425\sim470)℃]{空气} CuCr_2O_4（黑色） \quad 放热效应$$

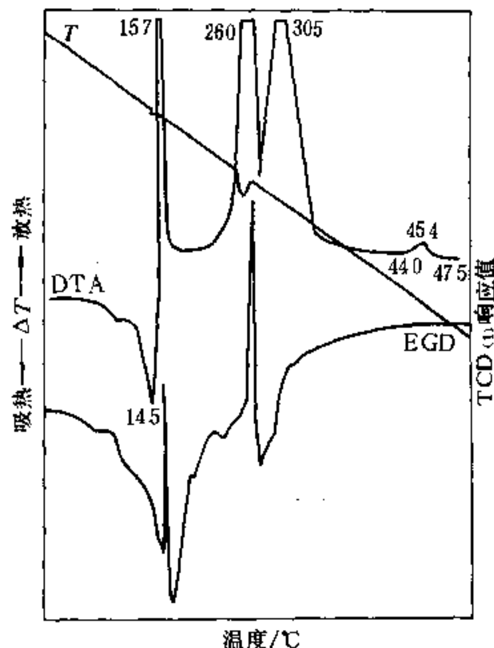


图 13-3 Cu-Cr-O 尖晶石（基体）的 DTA-EGD 曲线（二）[15]

DTA：±100 μV，10℃·min^{-1}；空气 20 ml·min^{-1}；试样量 2.18 mg

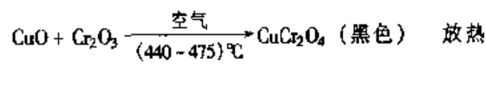
EGD/TCD(1)：桥流 100 mA，池温 115℃

试样来源：华东化工学院工业催化研究所（柠檬酸络合法制备）

曲线解析：

·吸热峰（145℃）、放热峰（157，260，305℃） 硝酸盐和柠檬酸发生热分解和氧化分解反应，生成 CuO 和 Cr_2O_3。

·EGD 曲线 放热峰（454℃）为生成尖晶石（AB_2O_4）的固-固相反应，其反应式为



$$CuO + Cr_2O_3 \xrightarrow[(440\sim475)℃]{空气} CuCr_2O_4（黑色） \quad 放热效应$$

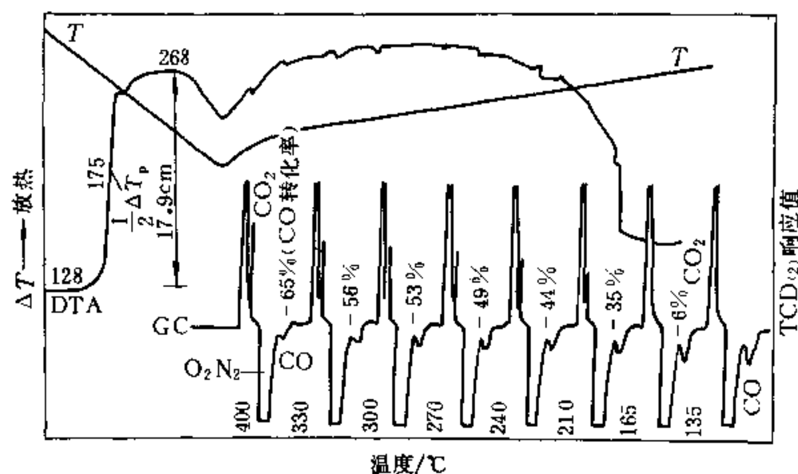


图 13-4 $CuO_{(A)}$催化剂活性评选的 DTA-GC 曲线[5]

DTA：±250 μV，20℃·min⁻¹（升温）/5℃·min⁻¹（降温）；试样量 1.95 mg；

原料气 $CO/O_2/N_2$ 的体积比（%）=2.7/5/92.3，35ml·min⁻¹；参比物空坩埚

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 140 mA，池温 60℃；载气 Ar 气，20 ml/min；串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；采样管 1ml

试样来源：$CuO_{(A)}$为 C．P 级硝酸铜在 DTA 单元上热解制得

曲线解析：

- 以 $CO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$（放热效应）为模式反应。
- 起始氧化温度　128℃；$\frac{1}{2}\Delta T_p$ 时的温度　175℃；ΔT_p　17.9cm。
- GC 谱图　测得各反应温度下 CO 的转化率（%）。
- 与图 13-5 比较，$CuO_{(A)}$氧化活性远比 $CuO_{(B)}$高。

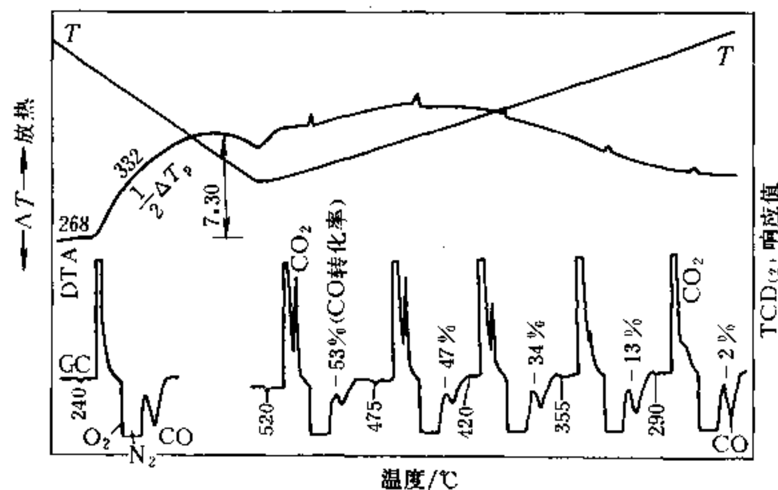


图 13-5 $CuO_{(B)}$催化剂活性评选的 DTA-GC 曲线[5]

DTA：±250 μV，20℃·min⁻¹（升温）/5℃·min⁻¹（降温）；试样量 1.95 mg；

原料气 $CO/O_2/N_2$ 的体积比（%）=2.7/5/92.3，35ml·min⁻¹；参比物空坩埚

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 140 mA，池温 60℃；载气 Ar 气，20 ml·min⁻¹；串联色谱柱：401 有机载体/5A 分子筛；采样管 1ml

试样来源：$CuO_{(B)}$为 A．R 级试剂

曲线解析：

- 以 $CO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$（放热效应）为模式反应。

· 起始氧化温度　268℃；$\frac{1}{2}\Delta T_p$时的温度　332℃；ΔT_p　7.3cm。

· GC 谱图　测得各反应温度下 CO 的转化率（%）。

· 与图 13-4 比较，$CuO_{(B)}$氧化活性远比 $CuO_{(A)}$低。

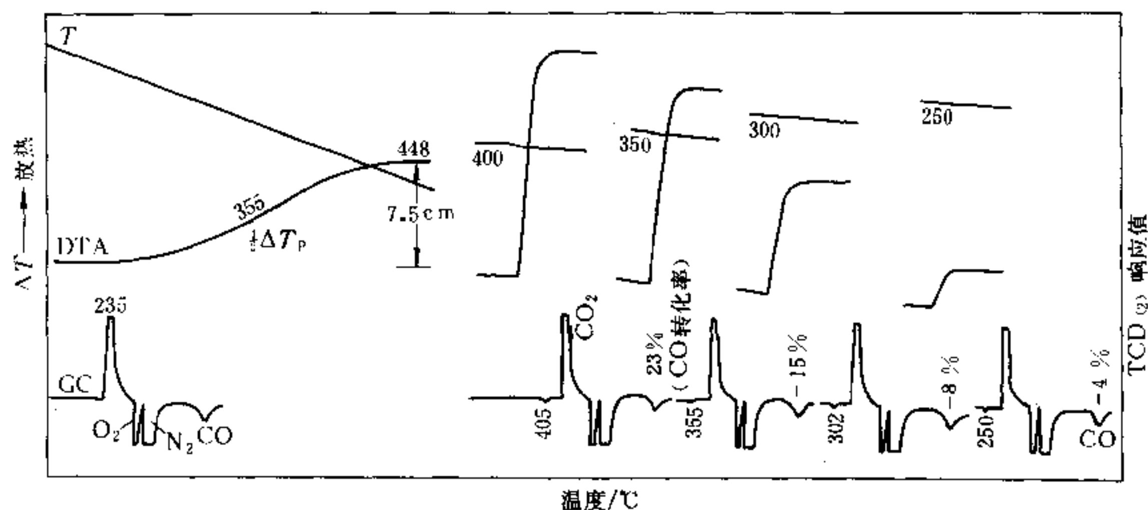


图 13-6　$LaMnO_3$ 催化剂氧化活性的 DTA-GC 曲线（恒温法）[5]

DTA：±100 μV，10℃·min^{-1}；恒温反应温度 400，350，300，250℃，原料气 $CO/O_2/N_2$ 的体积比（%）=2.7/5/92.3，35 ml·min^{-1}；试样量　2.16 mg

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 140 mA，池温 60℃；载气 Ar 气，20 ml·min^{-1}；串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；采样管 1 ml

试样来源：华东化工学院工业催化研究所

曲线解析：

· 以 $CO+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CO_2$（放热效应）为模式反应。

· 起始氧化温度　235℃；$\frac{1}{2}\Delta T_p$的温度　355℃；ΔT_p　7.5cm。

· GC 谱图　测得各恒温反应下的 CO 的转化率（%）。

· 与图 13-7、13-8 相对照，其氧化活性为最差。

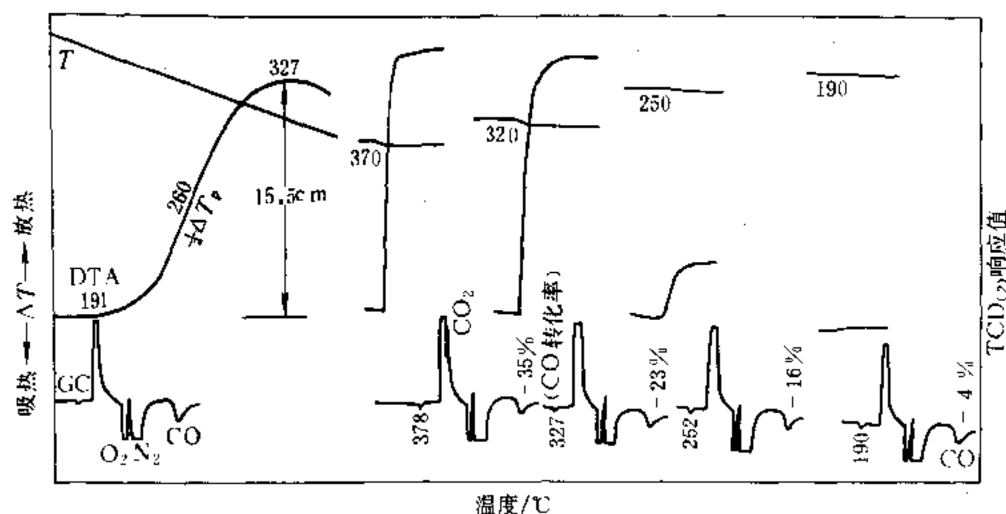


图 13-7　$LaCoO_3$ 催化剂氧化活性的 DTA-GC 曲线（恒温法）[5]

DTA：±100 μV，10℃·min^{-1}；恒温反应温度 370，320，250，190℃；原料气 $CO/O_2/N_2$ 的体积比（%）=2.7/5/92.3，35 ml·min^{-1}；试样量　2.08 mg

GC/TCD$_{(2)}$：桥流 140 mA；池温 60℃；载气 Ar 气，20 ml·min^{-1}；

串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；采样管 1 ml

试样来源：华东化工学院工业催化研究所

曲线解析：

· 以 $CO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$（放热效应）为模式反应。

· 起始氧化温度　191℃；$\frac{1}{2}\Delta T_p$ 时的温度　260℃；ΔT_p　15.5cm。

· GC 谱图　测得各恒温反应下 CO 的转化率（%）。

· 与图 13-6、13-8 相对照，其氧化活性适中。

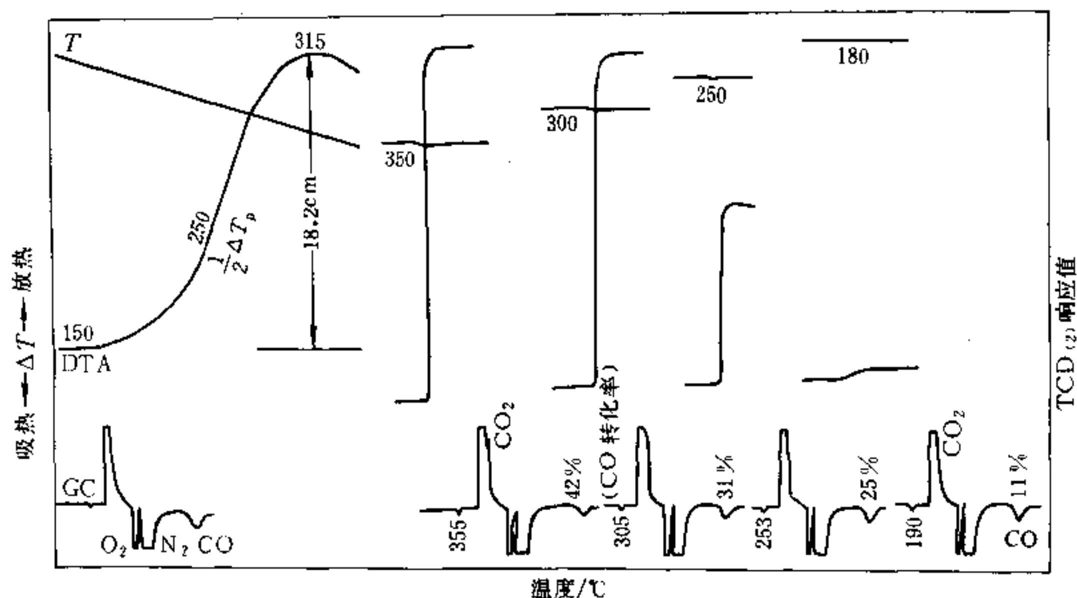


图 13-8　$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ 催化剂氧化活性的 DTA-GC 曲线（恒温法）[5]

DTA：±100 μV，10℃·min^{-1}；恒温反应温度 350，300，250，180℃，原料气 $CO/O_2/N_2$ 的体积比（%）=2.7/5/92.3，35 ml·min^{-1}；试样量　2.00 mg

GC/TCD$_{(2)}$：桥流 140 mA，池温 60℃；载气 Ar 气，20 ml·min^{-1}；

串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；采样管 1 ml

试样来源：华东化工学院工业催化研究所

曲线解析：

· 以 $CO+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$（放热效应）为模式反应。

· 起始氧化温度　150℃；$\frac{1}{2}\Delta T_p$ 时的温度　250℃；ΔT_p　18.2cm。

· GC 谱图　测得各恒温反应下 CO 的转化率（%）。

· 与图 13-6、13-7 相对照，其氧化活性最高。

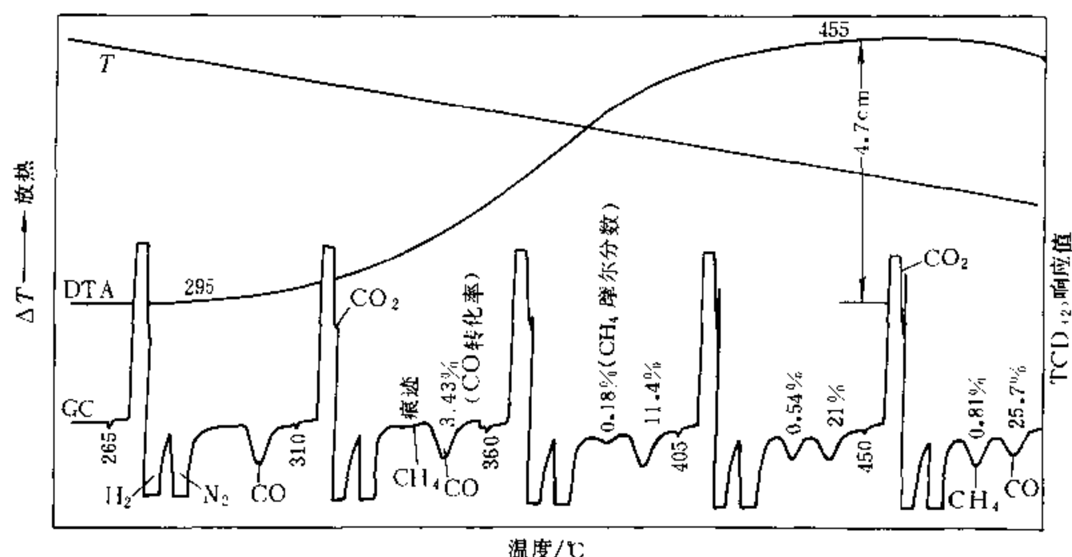


图 13-9　Ni/Al_2O_3 甲烷化催化剂活性评选的 DTA-GC 曲线[6]

DTA：±100 μV，10℃·min^{-1}；试样量 5.39 mg；参比物空坩埚；原料气 $CO/H_2/N_2$ 的体积比（%）＝4.6/15.4/80，20 ml·min^{-1}

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 160 mA，池温 60℃；载气 Ar 气，40 ml·min^{-1}；

串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；采样管 1 ml

试样来源：华东化工学院工业催化研究所

曲线解析：

·甲烷化反应　$CO+3H_2 \longrightarrow CH_4+H_2O$ 放热效应（主反应）

$2CO+2H_2 \longrightarrow CH_4+CO_2$ 放热效应（主要副反应）

·起始反应温度　295℃；ΔT_p 时的温度　455℃；ΔT_p　4.7cm。

·GC 谱图　测得各反应温度下的 CO 转化率（%）和尾气中 CH_4 摩尔分数（%）。

·与图 13-10、13-11 相对照，其甲烷化活性最差。

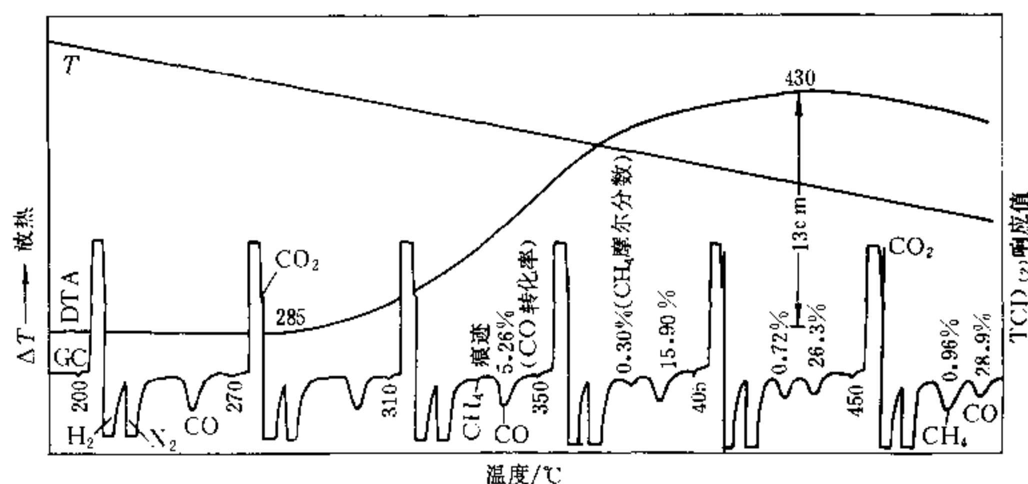


图 13-10　Ni-La_2O_3/Al_2O_3 甲烷化催化剂活性评选的 DTA-GC 曲线[6]

DTA：±100 μV，10℃·min^{-1}；试样量 5.40 mg；参比物空坩埚，原料气 $CO/H_2/N_2$ 的体积比（%）＝4.6/15.4/80，20 ml·min^{-1}

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 160 mA、池温 60℃；载气 Ar 气，40 ml·min^{-1}；串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；采样管 1 ml

试样来源：华东化工学院工业催化研究所

曲线解析：

·甲烷化反应　$CO+3H_2 \longrightarrow CH_4+H_2O$ 放热效应（主反应）

$2CO+2H_2 \longrightarrow CH_4+CO_2$ 放热效应（主要副反应）

·起始反应温度　285℃；ΔT_p 时的温度　430℃；ΔT_p　13 cm。

·GC 谱图　测得各反应温度下的 CO 转化率（%）和尾气中 CH_4 摩尔分数（%）。

·与图 13-9、13-11 相对照，其甲烷化活性适中。

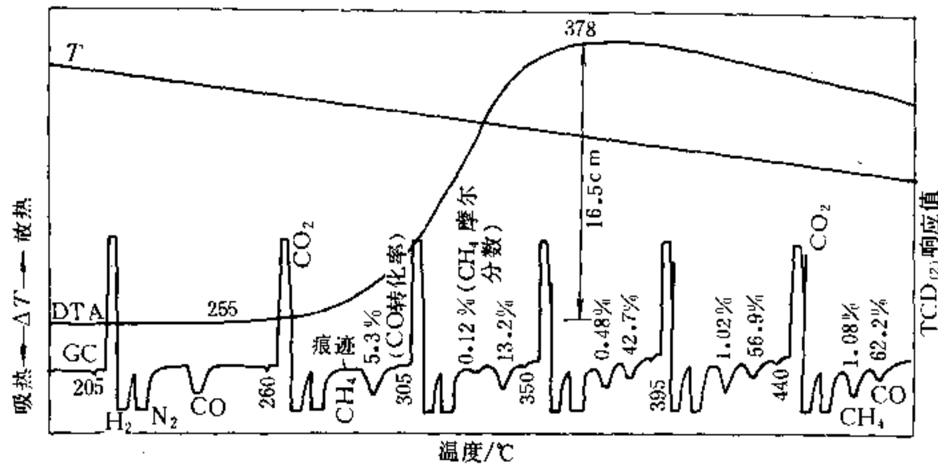


图 13-11　Ni-La_2O_3-Pd/Al_2O_3 甲烷化催化剂活性评选的 DTA-GC 曲线[6]

DTA：±100 μV，10℃·min^{-1}；试样量 5.41 mg；参比物空坩埚；原料气 $CO/H_2/N_2$ 的体积比（%）=4.6/15.4/80，20 ml·min^{-1}

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 160 mA，池温 60℃；载气 Ar 气，40 ml·min^{-1}；串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；采样管 1 ml

试样来源：华东化工学院工业催化研究所

曲线解析：

·甲烷化反应　$CO+3H_2 \longrightarrow CH_4+H_2O$ 放热效应（主反应）

$2CO+2H_2 \longrightarrow CH_4+CO_2$ 放热效应（主要副反应）

·起始反应温度　255℃，ΔT_p 时的温度　378℃；ΔT_p　16.5 cm。

·GC 谱图　测得各反应温度下的 CO 转化率（%）和尾气中 CH_4 摩尔分数（%）。

·与图 13-9、13-10 相对照，其甲烷化活性最佳。

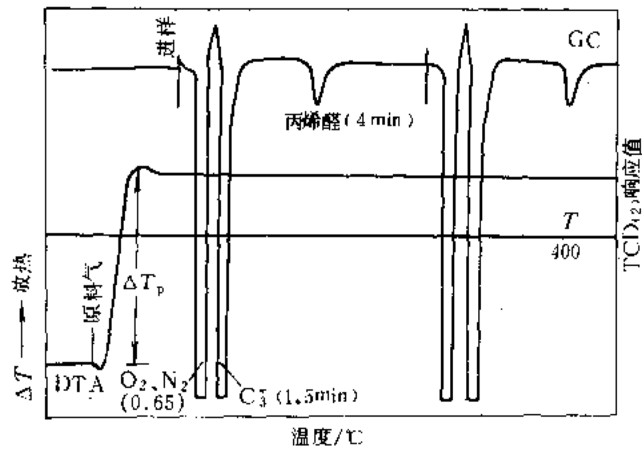


图 13-12　$Co_aFe_bBi_cMo_d$ 多组分催化剂稀丙烯制丙烯醛的 DTA-GC 曲线（恒温法）[7]

DTA：±100 μV，恒温反应温度400℃；试样量 20 mg；参比物空坩埚；原料气 $C_3^=/O_2/N_2$ 的体积比（%）＝2:4:94（其中的 $C_3^=$ 代表丙烯），50 ml·min⁻¹

GC/TCD(2)：桥流 240 mA，池温 130℃；载气 H_2，25 ml·min⁻¹；色谱柱 Porapak QS（2m）；采样管 5 ml

试样来源：华东化工学院工业催化研究所

曲线解析：

·对于复杂的选择性催化氧化反应，DTA 峰值并不与选择性有对应关系。

·GC 谱图　微处理机计算峰面积，以目的产物丙烯醛峰面积与［O_2、N_2］峰面积之比成为量度催化剂选择性的指标。

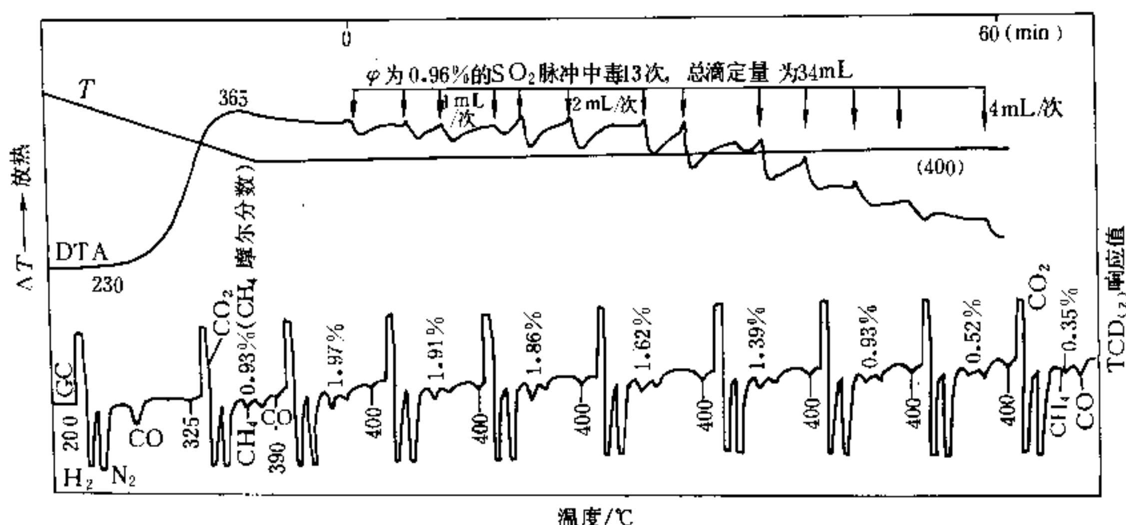


图 13-13　Ni-La_2O_3-Pd/Al_2O_3 催化剂 SO_2 脉冲中毒的 DTA-GC 曲线[6]

DTA：±100 μV，10℃·min⁻¹；试样量 3.33 mg；参比物空坩埚；原料气 $CO/H_2/N_2$ 的体积比（%）＝4.6/15.4/80，20 ml·min⁻¹；SO_2 体积分数 0.96%

GC/TCD(2)：桥流 160 mA，池温 60℃；载气 Ar 气，40 ml·min⁻¹；串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；采样管 1 ml

试样来源：华东化工学院工业催化研究所

曲线解析：

·在 400℃恒温反应下，SO_2 每脉冲中毒 1 次，DTA 放热曲线上就出现一个相应的化学吸附（放热）峰。

·随着 SO_2 脉冲次数及其滴定量的累增，DTA 放热曲线渐渐下降。

·GC 谱图　尾气中 CH_4 的摩尔分数（%）也相应地渐渐下降。

·与图 13-14 相对照，其抗硫效应比不含 Pd 的 Ni/Al_2O_3 催化剂高 1 倍左右（总滴定量为 34ml:16ml）。

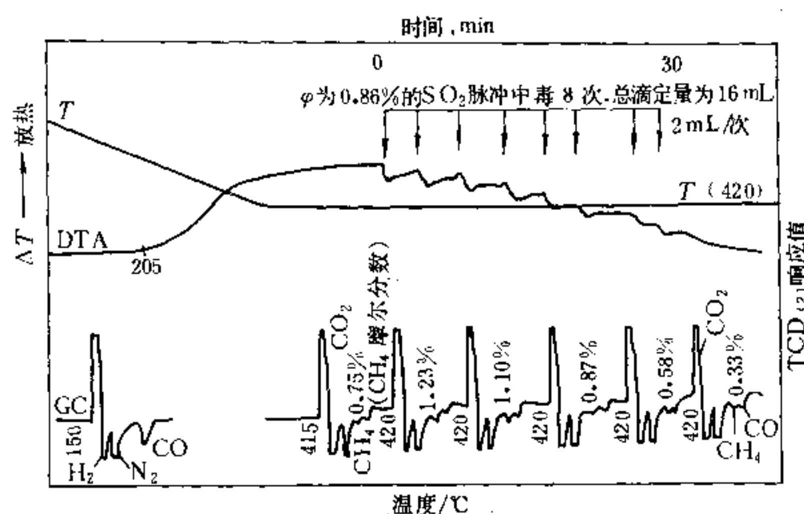


图 13-14 Ni/Al_2O_3 催化剂 SO_2 脉冲中毒的 DTA-GC 曲线[6]

DTA：±100 μV，10℃·min^{-1}；试样量 5.39 mg；参比物空坩埚；原料气 CO/H_2/N_2 的体积比（%）=4.61/15.4/80，20 ml·min^{-1}；SO_2 浓度 0.86%

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 160 mA，池温 60℃；载气 Ar 气，40 ml·min^{-1}；串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛，采样管 1 ml

试样来源：华东化工学院工业催化研究所

曲线解析：

·在 420℃恒温反应下，SO_2 每脉冲 1 次，DTA 放热曲线上就出现一个相应的化学吸附（放热）峰。

·随着 SO_2 脉冲次数及其滴定量的累增，DTA 放热曲线渐渐下降。

·GC 谱图 尾气中 CH_4 的摩尔分数（%）也相应地渐渐下降。

·与图 13-13 相对照，其抗硫效应比含有 Pd 的 Ni-La_2O_3-Pd/Al_2O_3 催化剂低 1 倍左右（总滴定量 16ml:34ml）。

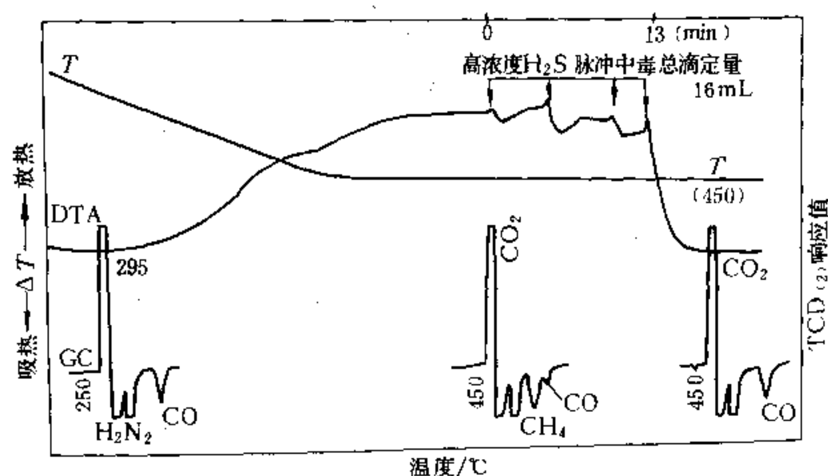


图 13-15 Ni/Al_2O_3 催化剂高浓度 H_2S 脉冲中毒的 DTA-GC 曲线[15]

DTA：±100 μV，10℃·min^{-1}；试样量 5.38 mg；原料气 CO/H_2/N_2 的体积比（%）=4.6/15.4/80，20 ml·min^{-1}；H_2S 高浓度

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 160 mA，池温 60℃；载气 Ar 气，40 ml·min^{-1}；串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛

试样来源：华东化工学院工业催化研究所

曲线解析：

·在450℃恒温反应下，H_2S每脉冲1次，DTA放热曲线也就出现一个相应的化学吸附（放热）峰。
·经高浓度H_2S脉冲中毒4次，总滴定量16 mL，在13 min内使DTA放热曲线迅速下降，$\Delta T \approx 0$。
·GC谱图 尾气中CH_4浓度极低，CO峰高恢复到反应前的水平。

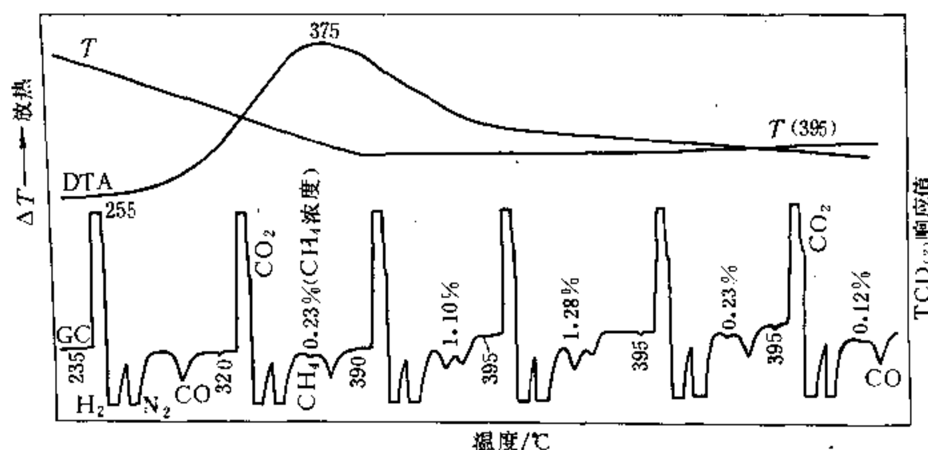


图 13-16 Ni-La_2O_3-Pd/Al_2O_3催化剂（硫中毒再生后）的DTA-GC曲线[6]

DTA：±100 μV，10℃·min^{-1}；试样量2.95 mg；参比物空坩埚；原料气$CO/H_2/N_2$的体积比（%）=4.6/15.4/80，20 ml·min^{-1}

GC/$TCD_{(2)}$：桥流160 mA，池温60℃；载气Ar气，40 ml·min^{-1}；串联色谱柱401有机载体/5A分子筛；采样管1ml

试样来源：华东化工学院工业催化研究所

曲线解析：

·与硫中毒前同一催化剂（见图13-13）相比较，再生后的催化剂的甲烷化活性有所恢复，但活性稳定性不佳。
·在395℃恒温反应下，仅30 min左右，从DTA-GC提供的信息和数据表明甲烷化催化活性几乎丧失。

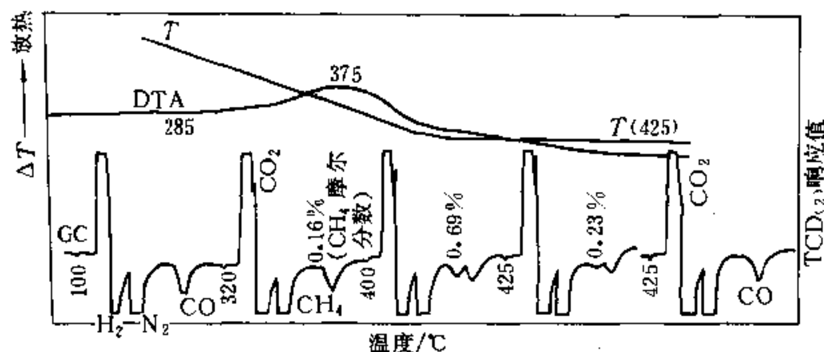


图 13-17 Ni/Al_2O_3催化剂（硫中毒再生后）的DTA-GC曲线[6]

DTA：±100 μV，10℃·min^{-1}；试样量3.35 mg；参比物空坩埚；原料气$CO/H_2/N_2$的体积比（%）=4.6/15.4/80，20 ml·min^{-1}

GC/$TCD_{(2)}$：桥流160 mA，池温60℃；载气Ar气，40 ml·min^{-1}；串联色谱柱401有机载体/5A分子筛；采样管1 ml

试样来源：华东化工学院工业催化研究所

曲线解析：

·与硫中毒前同一催化剂（见图13-14）相比较，再生后的催化剂的甲烷化活性基本上没有恢复（ΔT_p1.3cm高）。
·在425℃恒温反应温度下，仅数分钟内$\Delta T \approx 0$，从GC谱图上检出的CH_4峰也迅速随之消失。

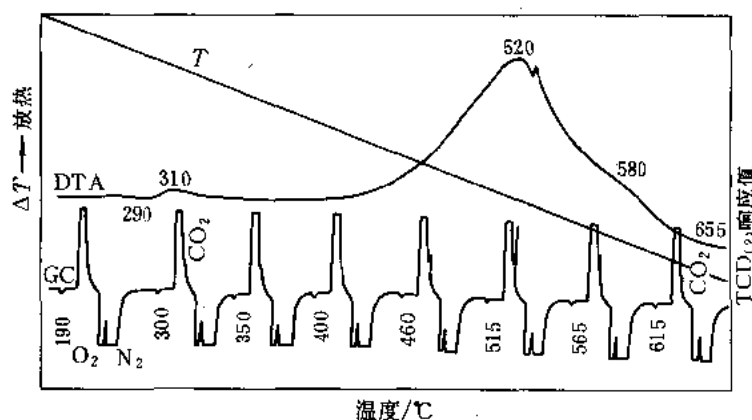


图 13-18 ZSM-5A 分子筛芳构化催化剂烧炭的 DTA-GC 曲线[15]

DTA：±100 μV，10℃·min^{-1}；空气 20 ml·min^{-1}；试样量 5.62 mg（积炭 10%）

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 160 mA，池温 60℃；载气 Ar 气，40 ml·min^{-1}；串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；采样管 1 ml

试样来源：华东化工学院基本有机化工研究室

曲线解析：

·烧炭反应 $C+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2\uparrow$ 放热效应。

·小放热峰（310℃） 含氢高的少量油质氧化放热。

·大放热峰（520℃） 含氢少的焦炭质着火燃烧放出大量的热。

·580℃处的扁平形放热峰 含氢更少的炭青质着火燃烧所贡献。

·GC 谱图 检出的 CO_2 峰高的演变规律同 DTA 曲线上的峰形特征相吻合。

第二节 石油抗氧添加剂的热（氧化）稳定性

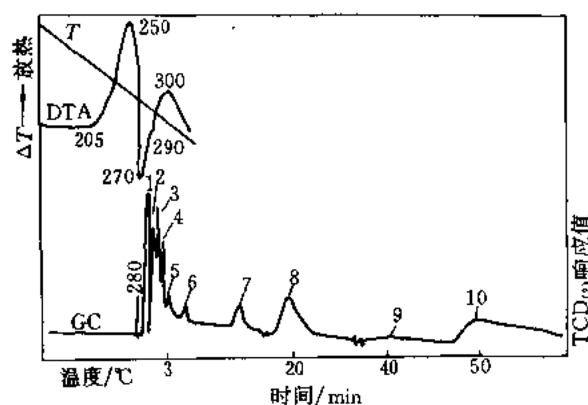


图 13-19 二烷基二硫代磷酸锌（ZDDP）抗氧添加剂热氧化分解（280℃）的 DTA-GC 曲线[8]

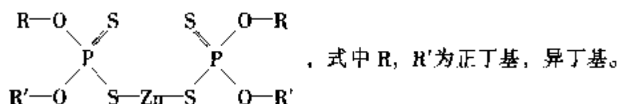
DTA：±100 μV，20℃·min^{-1}；空气 45ml·min^{-1}；试样量 12.57 mg

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 240 mA，池温 130℃；载气 H_2，45 ml·min^{-1}；色谱柱 Porapak QS（2m），采样管 5 ml

热氧化分解产物：1—空气（0.65min）；2—H_2S（1.35min）；3—COS（1.75min）；4—SO_2（1.95min）；5—i-$C_4^=$/n-$C_4^=$

[(2.7~3.2) min]; 6—? [(4.3~4.6) min]; 7—? [(9.3~10.4) min]; 8—$C_8H_{17}SH$ [(22.6~23.5) min]; 9—$C_8H_{17}SC_4H_9$ [(42.9~43.6) min]; 10—1-辛烯 [(50.1~52.3) min]

试样来源：兰州炼油厂炼制研究所，二烷基二硫代磷酸锌（简称 ZDDP），其结构式：


，式中 R，R′为正丁基，异丁基。

曲线解析：

·在吸热峰 280℃处在线截取的热氧化分解产物，按 GC 谱图上出峰顺序排列共有 10 个峰，经标定的化合物如图中所示，其中符号 6、7 两个峰未被鉴定出为何种化合物。

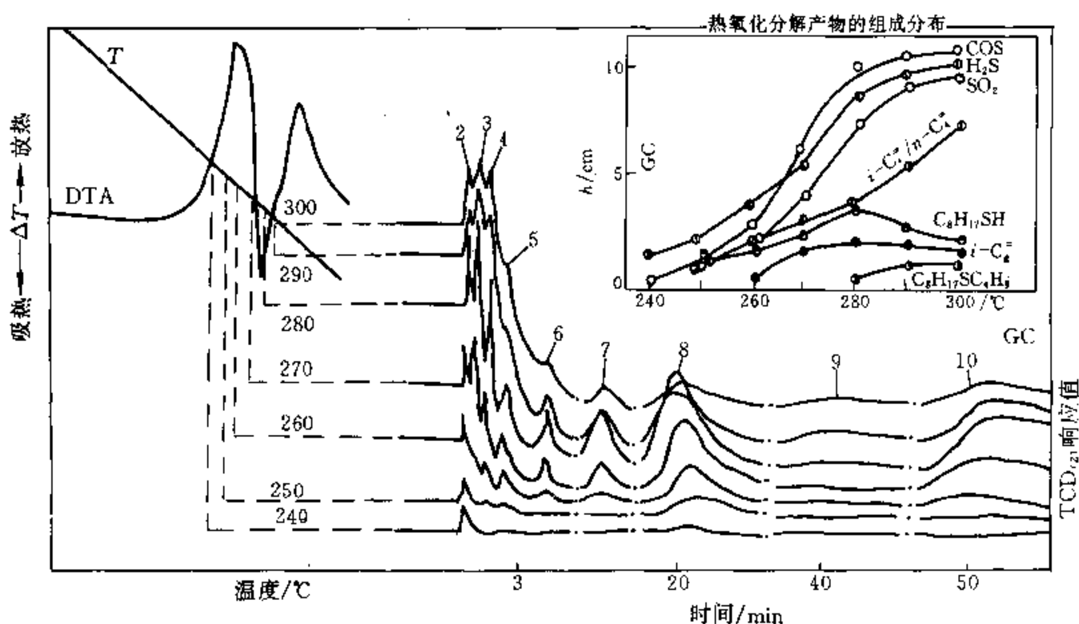


图 13-20 二烷基二硫代磷酸锌（ZDDP）抗氧添加剂热氧化分解（240，250，260，270，280，290，300℃）的 DTA-GC（综合）曲线[8]

DTA：±100 μV，20℃·min^{-1}；空气 45ml·min^{-1}；试样量（10~12）mg

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 240 mA，池温 130℃；载气 H_2，45 ml·min^{-1}；色谱柱 Porapak QS（2m），采样管 5 ml

试样来源：兰州炼油厂炼制研究所

曲线解析：

·从 DTA-GC（综合）曲线上，可提供 ZDDP 在各反应温度下各类热氧化分解产物相对浓度（按峰高计算）的变化规律的信息（图中各峰号所代表的化合物见图 13-19）。

·图中左上角的图，为 ZDDP 的各类热氧化分解产物的组成分布曲线。

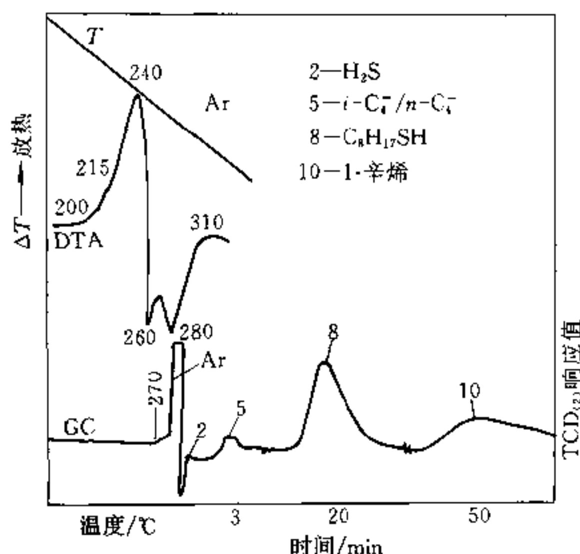


图 13-21　二烷基二硫代磷酸锌（ZDDP）抗氧添加剂热降解（270℃）的 DTA-GC 曲线[8]

DTA：±100 μV，20℃·min^{-1}；Ar 气 45ml·min^{-1}；试样量 12.25 mg

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 240 mA，池温 130℃；载气 H_2，45 ml·min^{-1}；色谱柱 Porapak QS（2m）；采样管 5 ml

试样来源：兰州炼油厂炼制研究所

曲线解析：

· 在吸热峰 270℃处的 GC 谱图上，检出少量的 H_2S，i-$C_4^=$/n-$C_4^=$ 和大量的 $C_8H_{17}SH$、1-$C_8^=$4 个峰❶。

· ZDDP 热降解的初次产物是 $C_8H_{17}SH$ 和 1-辛烯，它们在惰性气下对热是较稳定的。

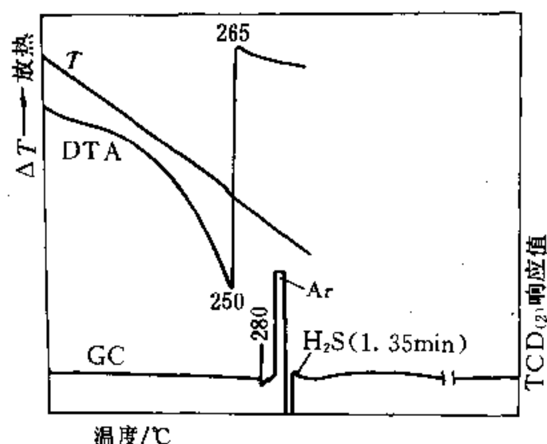


图 13-22　$C_{12}H_{25}SH$ 硫醇热降解（280℃）的 DTA-GC 曲线[8]

DTA：±100 μV，20℃·min^{-1}；Ar 气 45ml·min^{-1}；试样量 11.96 mg

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 240 mA，池温 130℃；载气 H_2，45 ml·min^{-1}；色谱柱 Porapak QS（2m）；采样管 5 ml

试样来源：CP 级试剂

曲线解析：

· 在 280℃的 GC 谱图上，仅检出微量的 H_2S。

· 与图 13-23（在空气下）相对照，硫醇类化合物在惰性气氛下对热是较稳定的。

---

❶（i-$C_4^=$ 为异丁烯，n-$C_4^=$ 为正丁烯，1-$C_8^=$ 为 1-辛烯）。

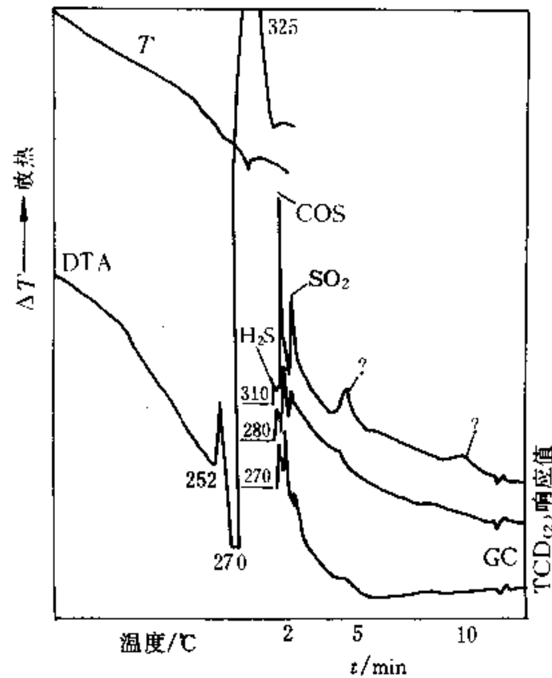


图 13-23 $C_{12}H_{25}SH$ 硫醇热氧化分解（270，280，310℃）的 DTA-GC 曲线[8]

DTA：±100 μV，20℃·min^{-1}；空气 40 ml·min^{-1}；试样量（10～12）mg

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 240 mA，池温 130℃；载气 H_2，45 ml·min^{-1}；色谱柱 Porapak QS（2m）；采样管：5 ml

试样来源：CP 级试剂

曲线解析：

· 在吸热峰（270℃）后，紧接着出现一个尖锐的强放热峰。

· 在 270、280、310℃的 GC 谱图上，检出的 4 个峰随温度升高迅速增高。

· 硫醇类化合物在 270℃后，在空气下是极不稳定的。

第三节　煤质热特性评定

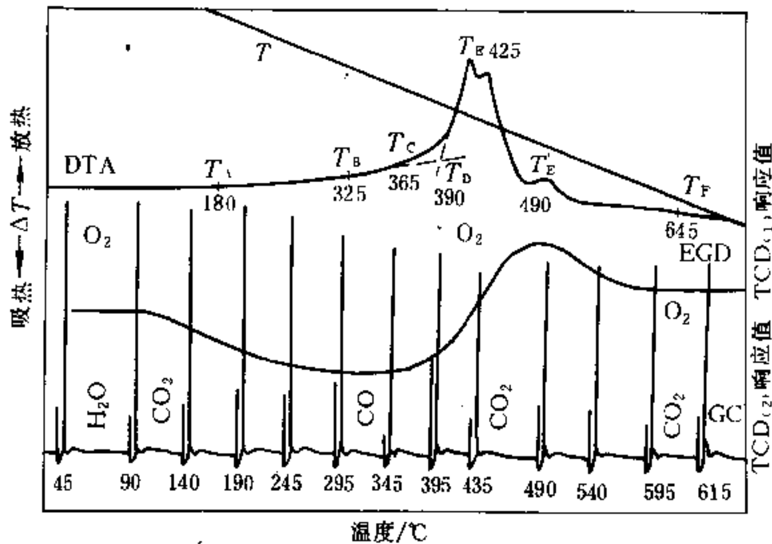


图 13-24　兖州长焰煤的 DTA-EGD-GC 燃烧特性曲线[9]

DTA：±250 μV，20℃·min^{-1}；空气 15 ml·min^{-1}；试样量 2.08 mg；参比物空坩埚

EGD/TCD$_{(1)}$：桥流 100 mA，池温 110℃

GC/TCD$_{(2)}$：桥流 160 mA，池温 110℃；载气 N_2，60 ml·min^{-1}；色谱柱 401 有机载体，采样管 3ml

试样来源：华东化工学院煤化工研究室

曲线解析：

·DTA 曲线　各项热特性表征温度如图所示。在燃烧峰 T_E 后缘出现小峰（T_E'），并拖尾较长，此种煤的燃尽性能较差。

·EGD 曲线　由负峰向正峰方向演变，其峰各处与着火温度 T_D 相对应。

·GC 谱图　测出煤在氧化、着火、燃烧直至燃尽全过程中的 O_2 耗量及其与 CO_2 浓度的对应关系，以及水的来源及其分布规律。

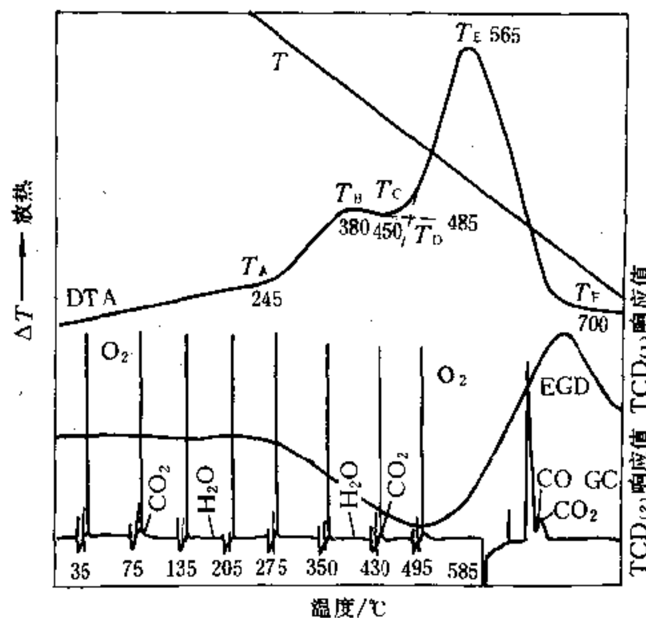


图 13-25　枣庄肥煤的 DTA-EGD-GC 燃烧特性曲线[9]

DTA：±250 μV，20℃·min^{-1}；空气 15 ml·min^{-1}；试样量 1.98 mg；参比物空坩埚

EGD/TCD$_{(1)}$：桥流 100 mA，池温 110℃

GC/TCD$_{(2)}$：桥流 160 mA，池温 110℃；载气 N_2，60 ml·min^{-1}；色谱柱 401 有机载体，采样管 3 ml

试样来源：华东化工学院煤化工研究室

曲线解析：

·DTA 曲线　在煤进入氧化/热解的区间温度（T_B - T_C）附近，呈现一个小峰形，这是可塑性煤的特征。

·EGD 曲线　由负峰向正峰方向演变，其谷峰与着火温度 T_D 对应。

·GC 谱图　测出煤在氧化、着火、燃烧直至燃尽全过程中的 O_2 耗量及其与 CO_2 浓度的对应关系，以及水的来源及其分布规律。

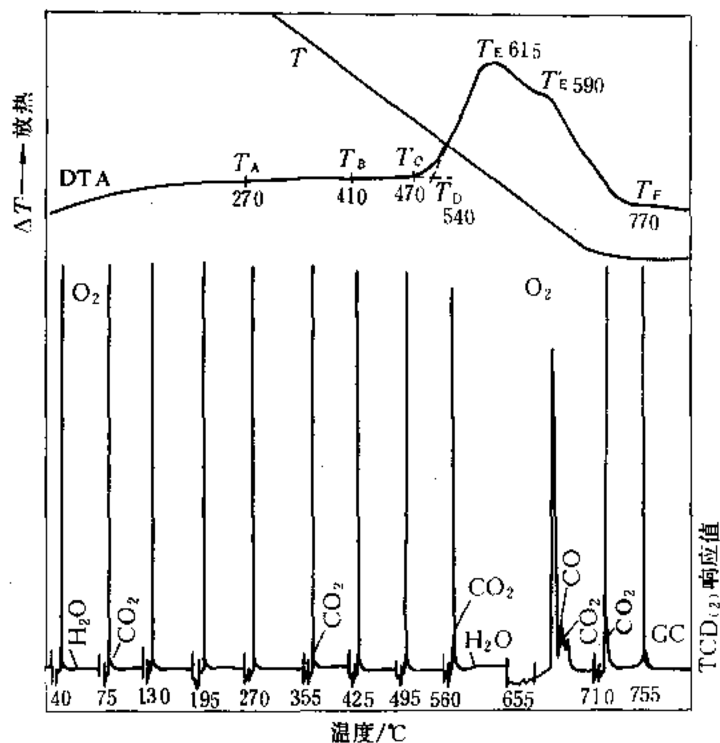


图 13-26　晋城无烟煤的 DTA-GC 燃烧特性曲线[9]

DTA：±250 μV，20℃·min^{-1}；空气 15 ml·min^{-1}；试样量 2.04 mg；参比物空坩埚

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 160 mA，池温 110℃；载气 N_2，60 ml·min^{-1}；色谱柱 401 有机载体，采样管 3 ml

试样来源：华东化工学院煤化工研究室

曲线解析：

·DTA 曲线　各项热特性表征温度向高温方向移动，无烟煤挥发分低，致使 T_B ~ T_C 温度区间的峰形平坦。

·GC 谱图　测出煤在氧化、着火、燃烧直至燃尽全过程中的 O_2 耗量及其与 CO_2 浓度的对应关系，以及水的来源及其分布规律。

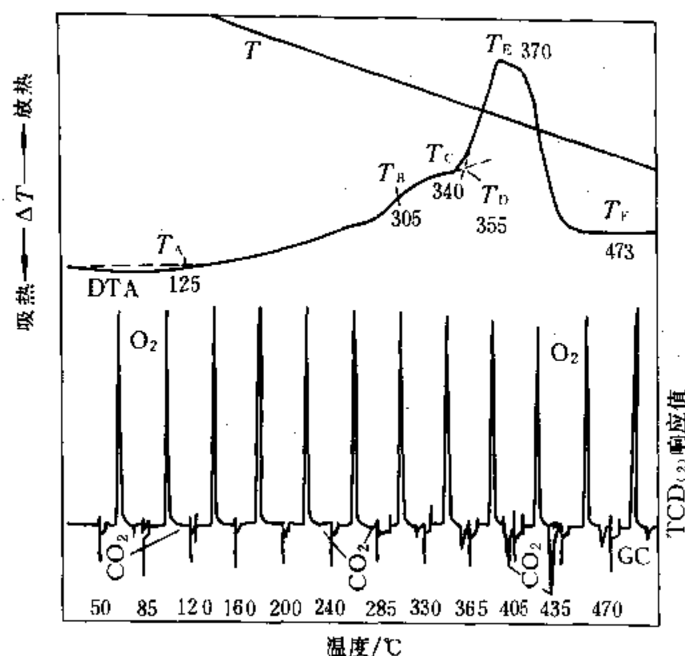


图 13-27　沈北褐煤的 DTA-GC 燃烧特性曲线[9]

DTA：±250 μV，10℃·min⁻¹；空气 15 ml·min⁻¹；试样量 1.98 mg；参比物空坩埚

GC/TCD(2)：桥流 150 mA，池温 50℃；载气 N_2，15 ml·min⁻¹；色谱柱 401 有机载体，采样管 3 ml

试样来源：华东化工学院煤化工研究室

曲线解析：

·DTA 曲线　越是年轻的煤越易氧化、着火、燃烧，其起始氧化温度 T_A 为 125℃。

·GC 谱图　测出煤在氧化、着火、燃烧直至燃尽全过程中的 O_2 耗量及其与 CO_2 浓度的对应关系。

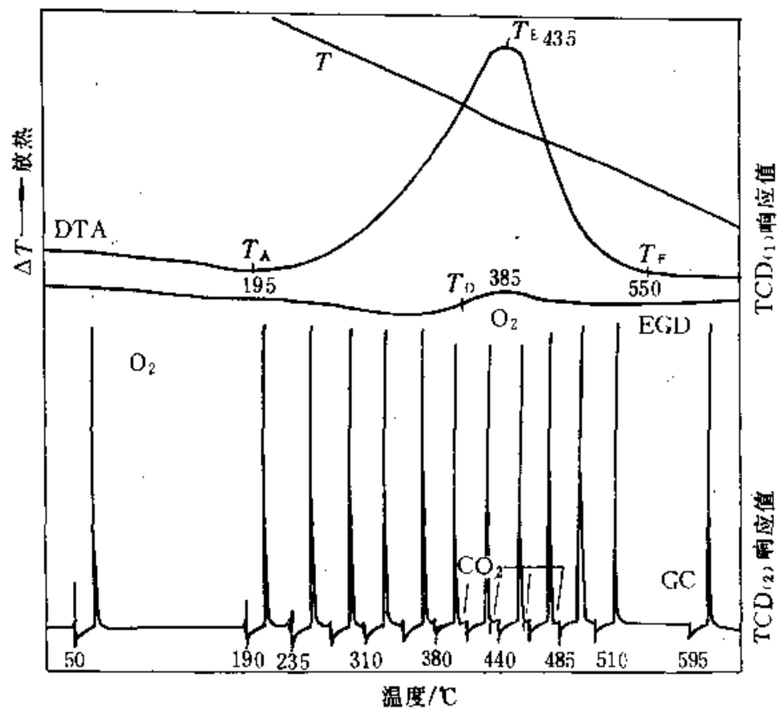


图 13-28　小龙潭褐煤的 DTA-EGD-GC 燃烧特性曲线[13]

DTA：±500 μV，20℃·min⁻¹；空气 30 ml·min⁻¹；参比物空坩埚；试样量 3.03 mg

EGD/TCD(1)：桥流 120 mA，池温 110℃

GC/TCD(2)：桥流 140 mA，池温 130℃；载气 N_2，30 ml·min⁻¹；色谱柱 401 有机载体，采样管 3 ml

试样来源：华东化工学院煤化工研究室

曲线解析：

·年轻褐煤易氧化、挥发分逸出并着火燃烧，在 DTA 曲线上呈坡度形并与燃烧峰相连接，仅显示出 T_A、T_E、T_F 热特性温度。

·在 EGD 曲线上的两峰转折点，可确定着火温度 T_D 为 385℃左右。

·GC 谱图　测出煤在氧化、着火、燃烧直至燃尽全过程中的 O_2 耗量及其与 CO_2 浓度的对应关系。

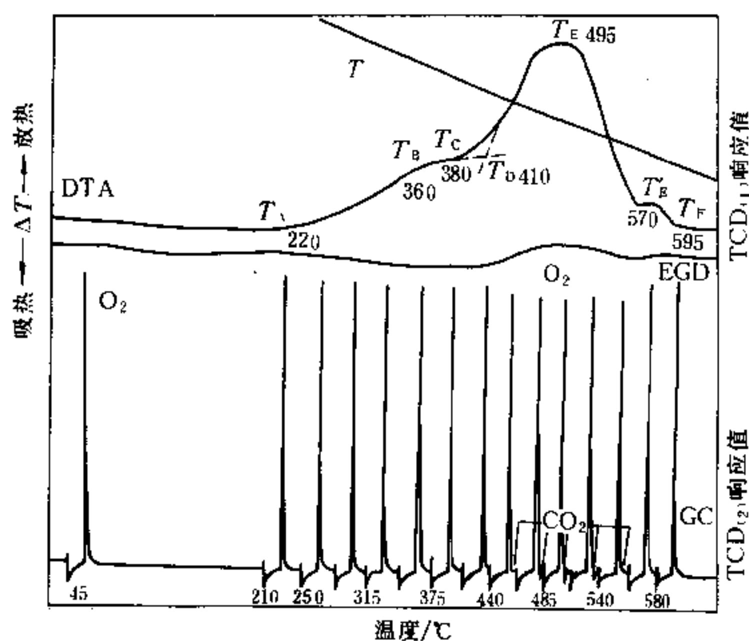


图 13-29　小龙潭褐煤（除灰后）的 DTA-EGD-GC 曲线[13]

DTA：±500 μV，20℃·min⁻¹；空气 30 ml·min⁻¹；参比物空坩埚

EGD/$TCD_{(1)}$，GC/$TCD_{(2)}$的测试条件同图 13-26

试样来源：华东化工学院煤化工研究室

曲线剖析和数据

·小龙潭煤含有 8.55%的矿物质，酸洗除灰后为 0.41%，与图 13-28 相比，其燃烧性能变差，T_D 和 T_E 各上升 25℃和 60℃。

·燃烧峰宽大，并在其后缘出现一个小峰 T_E'，其 T_F 增加 45℃。

·燃烧性能的改变与除去矿物质的成分和孔径结构的变化有关。

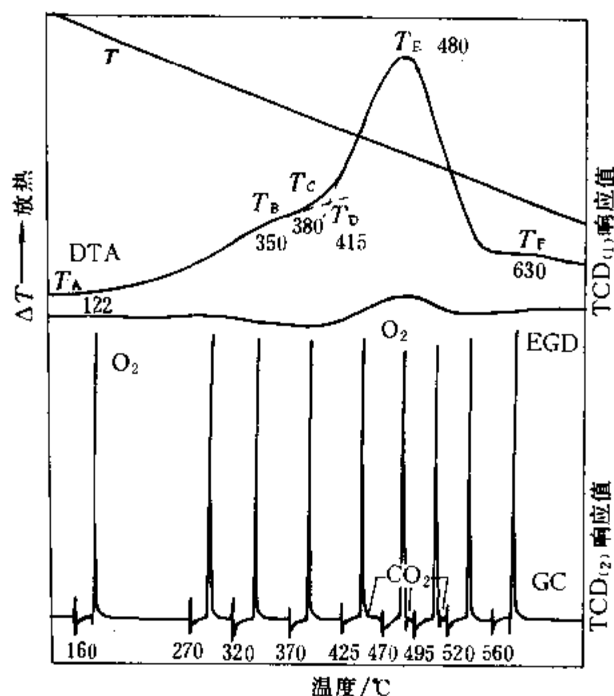


图 13-30　义马褐煤的 DTA-EGD-GC 燃烧特性曲线[13]

DTA：±500 μV，20℃·min^{-1}；空气 30 ml·min^{-1}；参比物空坩埚；试样量 3.04 mg

EGD/TCD$_{(1)}$：桥流 120 mA，池温 110℃

GC/TCD$_{(2)}$：桥流 140 mA，池温 130℃；载气 N_2，30 ml·min^{-1}；色谱柱 401 有机载体，采样管 3 ml

试样来源：华东化工学院煤化工研究室

曲线解析：

·EGD 曲线　由负峰向正峰演变，两峰的转折点与 T_D 相对应。

·GC 谱图　测出煤在氧化、着火、燃烧、直至燃尽全过程中的 O_2 耗量及其与 CO_2 浓度的对应关系。

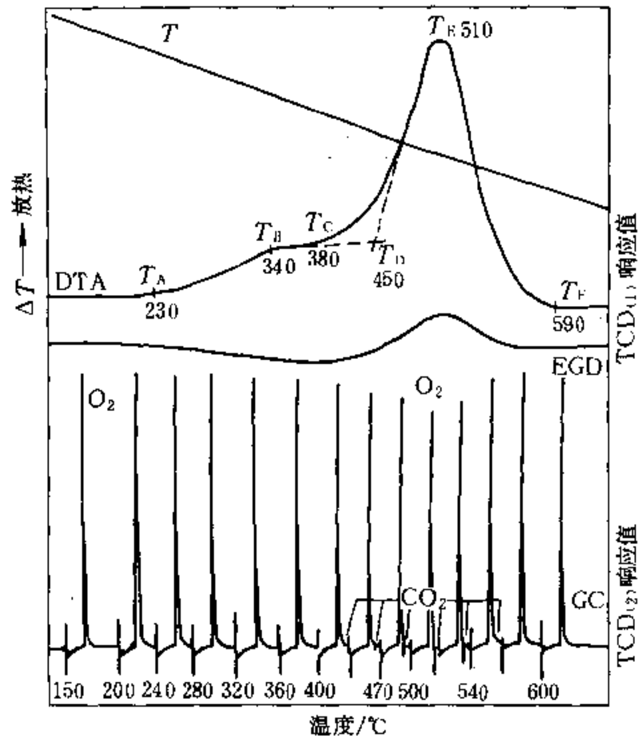


图 13-31　义马褐煤（除灰后）的 DTA-EGD-GC 燃烧特性曲线[13]

DTA：±500 μV，20℃·min^{-1}；空气 30 ml·min^{-1}；参比物空坩埚；试样量 3.02 mg

EGD/TCD$_{(1)}$、GC/TCD$_{(2)}$的测试条件同图 13-30

试样来源：华东化工学院煤化工研究室

曲线解析：

·义马煤含有 41.76%的大量矿物质，经酸洗除灰后下降到 4.26%，与图 13-30 相比，其燃烧性能大为改善。

·燃烧峰尖锐，GC 谱图上 O_2 耗量大，并检出大量的 CO_2，T_F 提前 40℃。

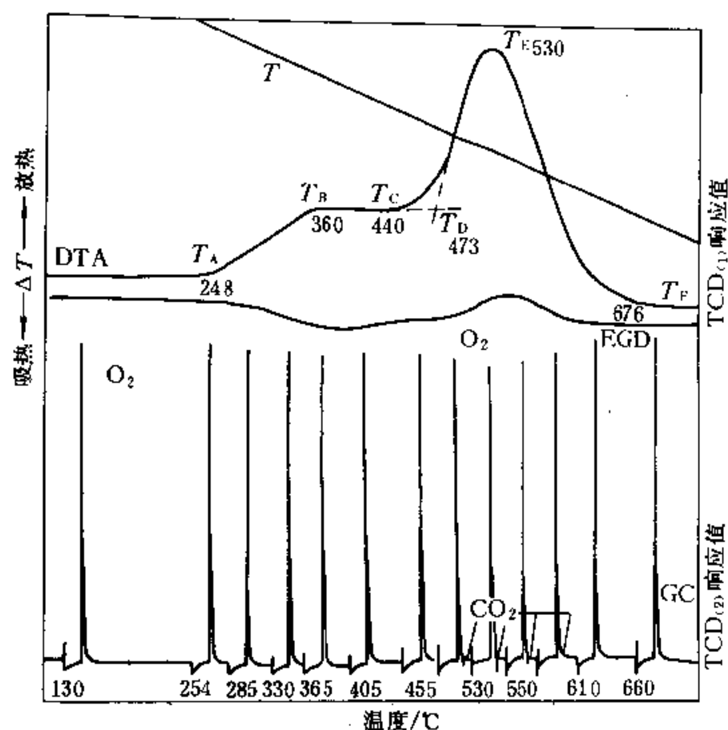


图 13-32 平顶山烟煤的 DTA-EGD-GC 燃烧特性曲线[13]

DTA：±500 μV，20℃·min^{-1}；空气 30 ml·min^{-1}；参比物空坩埚；试样量 3.06 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA，池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 140 mA，池温 130℃；载气 N_2，30 ml·min^{-1}；色谱柱 401 有机载体，采样管 3 ml

试样来源：华东化工学院煤化工研究室

曲线解析：

·EGD 曲线　由负峰向正峰方向演变，两峰的转折点与 T_D 相对应。

·GC 谱图　测出煤在氧化、着火、燃烧直至燃尽全过程中的 O_2 耗量及其与 CO_2 浓度的对应关系。

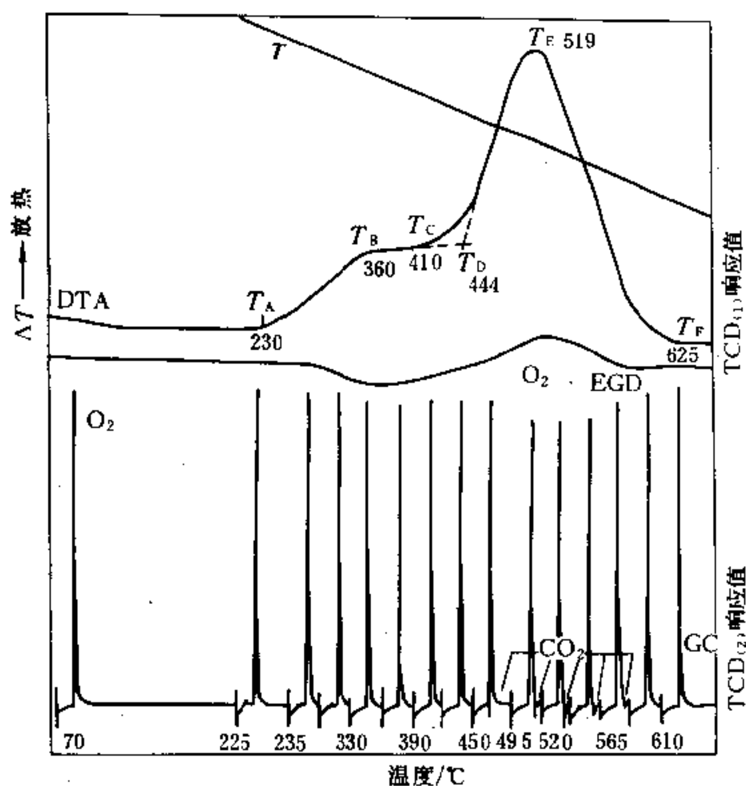


图 13-33 平顶山烟煤（除灰后）的 DTA-EGD-GC 燃烧特性曲线[13]

DTA：±500 μV，20℃·min⁻¹；空气 30 ml·min⁻¹；参比物空坩埚

EGD/$TCD_{(1)}$、GC/$TCD_{(2)}$的测试条件同图 13-32

试样来源：华东化工学院煤化工研究室

曲线解析：

·平顶山煤含有 26.97%的矿物质，经酸洗除灰后下降到 1.02%，与图 13-32 相比，其燃烧性能明显改善。

·燃烧峰较尖锐，GC 谱图上 O_2 耗量较大，并检出多量的 CO_2，T_F 提前 51℃。

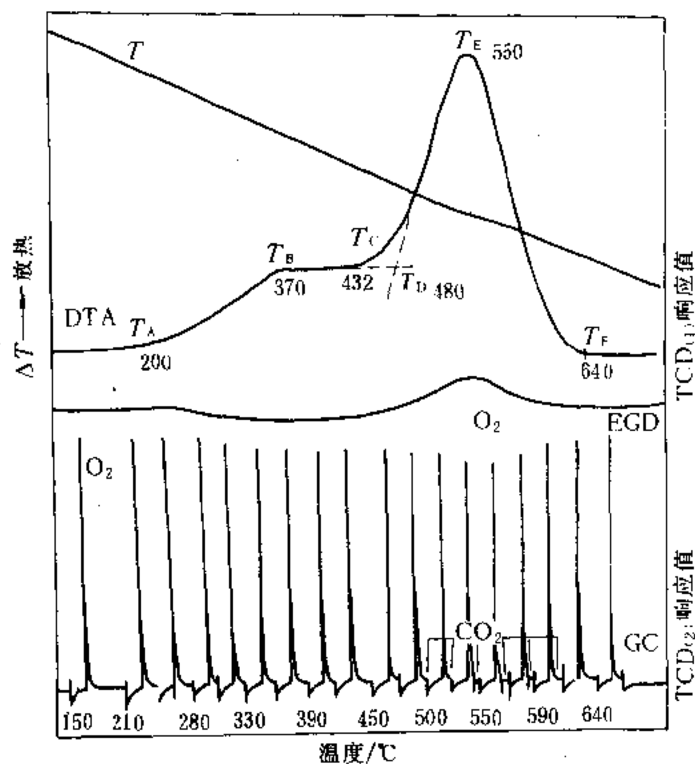


图 13-34 大同气煤的 DTA-EGD-GC 燃烧特性曲线[13]

DTA：±500 μV，20℃·min⁻¹；空气 30 ml·min⁻¹；参比物空坩埚；试样量 3.06 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA，池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 140 mA，池温 130℃；载气 N_2，30 ml·min⁻¹；色谱柱 401 有机载体，采样管 3 ml

试样来源：华东化工学院煤化工研究室

曲线解析：

·EGD 曲线　由负峰向正峰方向过渡，两峰的转折点与 T_D 相对应。

·GC 谱图　测出煤在氧化、着火、燃烧、直至燃尽全过程中的 O_2 耗量及其与 CO_2 浓度的对应关系。

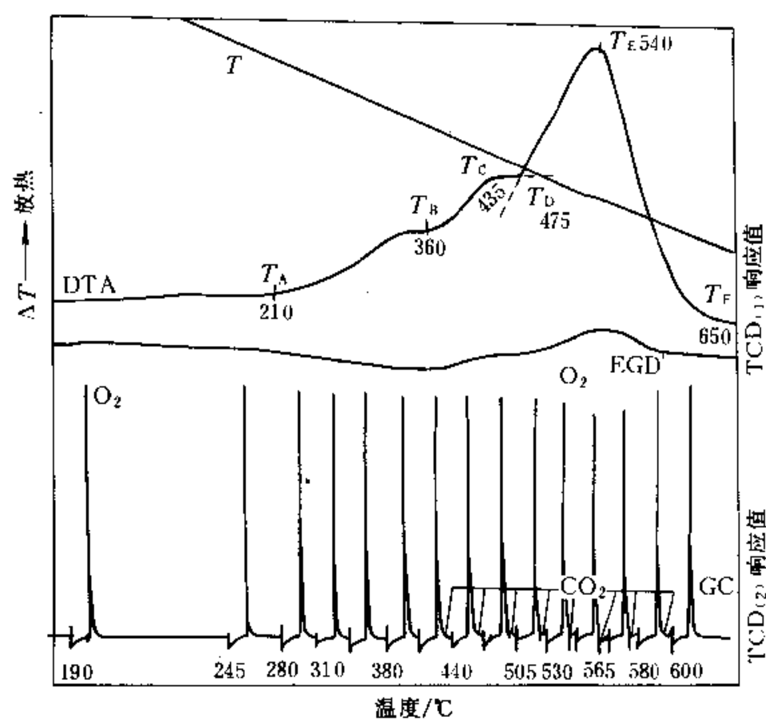


图 13-35　大同气煤（除灰石）的 DTA-EGD-GC 燃烧特性曲线[13]

DTA：±500 μV，20℃·min^{-1}；空气 30 ml·min^{-1}；参比物空坩埚；试样量 3.00 mg

EGD/$TCD_{(1)}$、GC/$TCD_{(2)}$的测试条件同图 13-34

试样来源：华东化工学院煤化工研究室

曲线解析：

·大同煤含有少量矿物质 5.33%，酸洗除灰后接近无灰，与图 13-34 相比，其燃烧性能有所下降

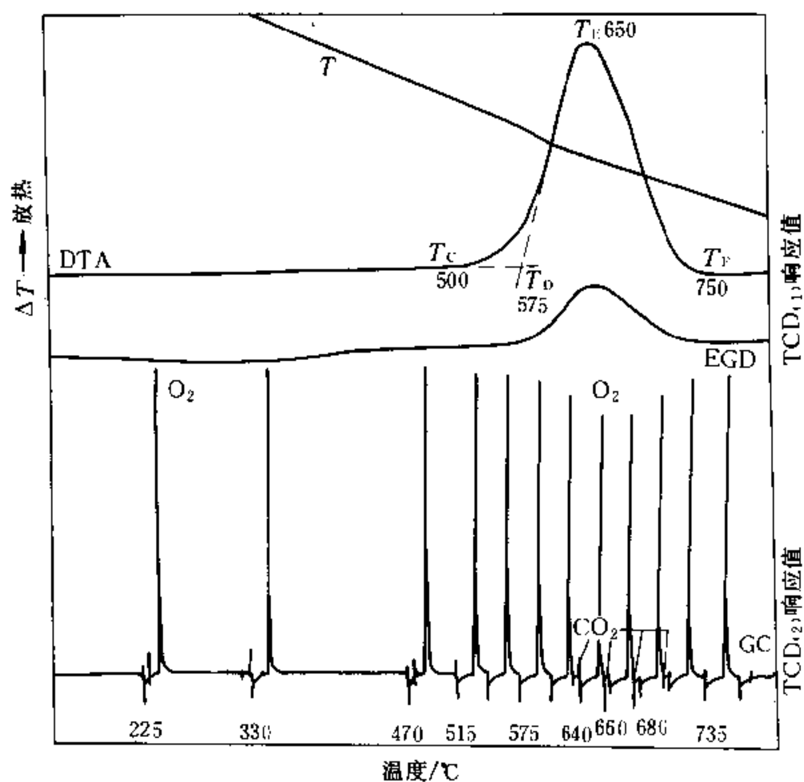


图 13-36　龙岩无烟煤的 DTA-EGD-GC 燃烧特性曲线[13]

DTA：±500 μV，20℃·min⁻¹；空气 30 ml·min⁻¹；参比物空坩埚；试样量 3.0 mg

EGD/TCD(1)：桥流 120 mA，池温 110℃

GC/TCD(2)：桥流 140 mA，池温 130℃；载气 N_2，30 ml·min⁻¹；色谱柱 401 有机载体，采样管 3 ml

试样来源：华东化工学院煤化工研究室。

曲线解析：

·DTA 曲线　各项热特性表征温度向高温方向移动，无烟煤挥发分极低，固定炭高达 90% 以上，致使 T_A、T_B 温度显示不出来。

·EGD 曲线　由负峰向正峰方向演变，其峰各处与着火温度相对应。

·GC 谱图　在燃烧速度最大的 T_E 附近 O_2 峰下降最低，而 CO_2 峰最高。

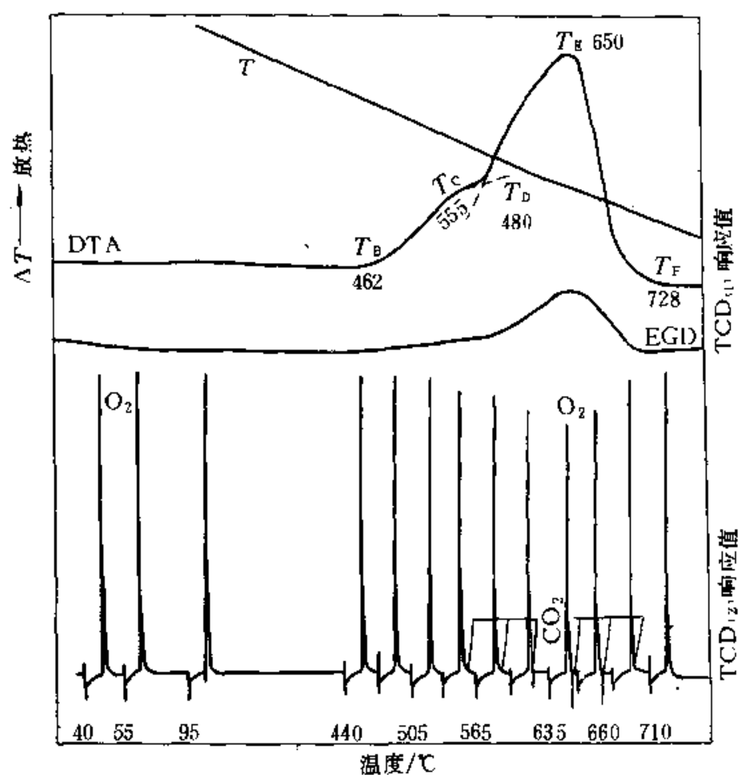


图 13-37 龙岩无烟煤（除灰石）的 DTA-EGD-GC 曲线[13]

DTA：±500 μV，20℃·min⁻¹；空气 30 ml·min⁻¹；参比物空坩埚；试样量 2.98 mg

EGD/$TCD_{(1)}$。GC/$TCD_{(2)}$的测试条件同图 13-36

试样来源：华东化工学院煤化工研究室

曲线解析：

·DTA 曲线 各项热特性表征温度向高温方向移动。

·龙岩煤含有 20.86%的矿物质，酸洗除灰后为 2.55%，与图 13-36 相比，其燃烧性能明显改善，T_D 和 T_F 各下降 95℃和 22℃。

·GC 谱图在燃烧速度最大的 T_E 附近 O_2 峰下降至最低，而 CO_2 峰最高。

·在燃烧峰前缘出现一个坡度，这与除灰矿物质的成分和孔径结构的变化有关。

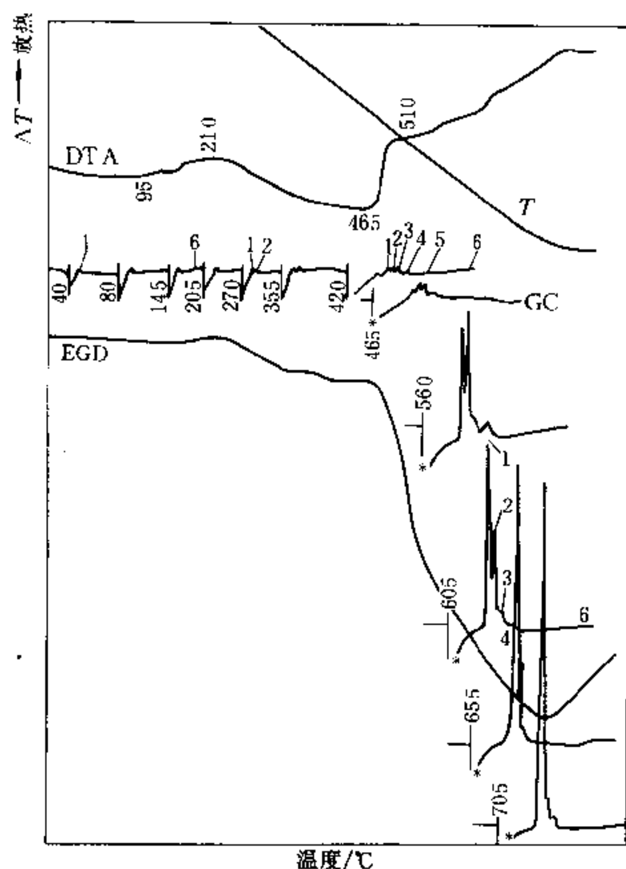


图 13-38　CDR_{1-04}肥煤的 DTA-EGD-GC 热解特性曲线[12]

DTA：±100 μV，20℃·min^{-1}；N_2：20 ml·min^{-1}；参比物焦粉；试样量 25.19 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 100 mA，池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 160 mA；池温 110℃；色谱柱 401 有机载体；载体 N_2，60 ml·min^{-1}；采样管 3 ml

* 纸速增加 5 倍

热分解逸出气成分❶：1—H_2（O_2）；2—CH_4（CO，CO_2）；3—$C_2^=$；4—C_2^0；5—$C_3^0/C_3^=$；6—H_2O

试样来源：中国科学院太原煤炭研究所

曲线解析：

·210℃前的吸热效应为脱水、脱气阶段；465℃前的吸热效应为气、液、固三相并存的胶质体形成阶段。

·(465~510)℃的台阶状放热效应为胶质体转化成半焦的一次炭化阶段。

·(510~750)℃以上为半焦向高温焦方向过渡的二次炭化阶段。

·GC 谱图　一次炭化气是以 $CH_4 > H_2$ 为主的 $C_2^=$、C_2^0、$C_3^0/C_3^=$ 和 H_2O 等热解气体组成的；二次炭化气是以 $H_2 \gg CH_4$ 为主的 $C_2^=$、C_2^0、C_3^0/C_3 和 H_2O 等缩聚脱氢气体组成的。

·EGD 曲线随着逸出气中热解气的浓度增加而不断向下延伸。

·DTA 坩埚焦是具有膨胀、熔融、坚固特征的焦炭。

---

❶ $C_2^=$，C_2^0 表示乙烯、乙烷；$C_3^=$，C_3^0 为丙烯、丙烷。

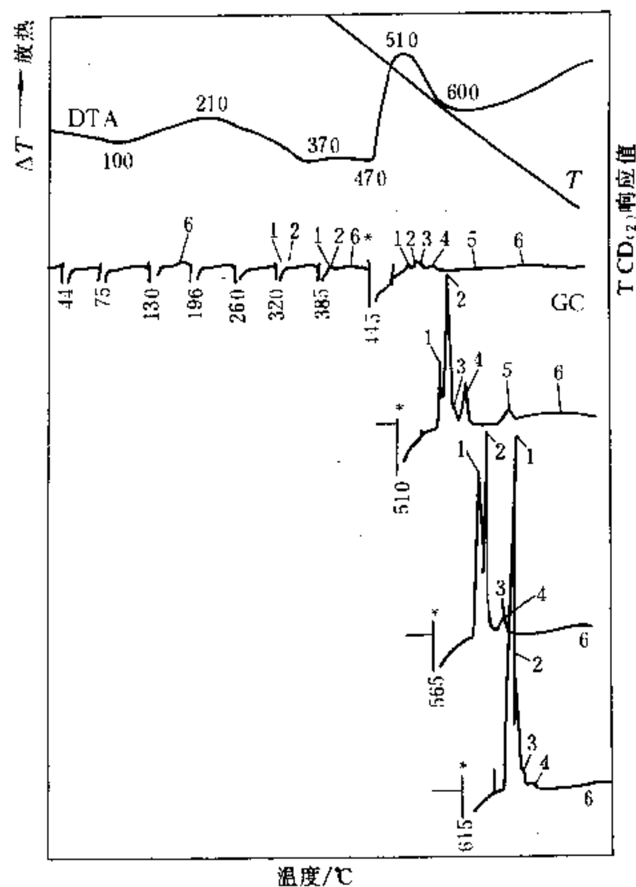


图 13-39　枣庄肥煤的 DTA-GC 热解特性曲线[12]

DTA：±100 μV，20℃·min^{-1}；N_2，20 ml·min^{-1}；参比物焦粉；试样量 25.34 mg

GC/TCD$_{(2)}$：桥流 160 mA，池温 110℃；色谱柱 401 有机载体；载气 N_2，60 ml·min^{-1}；采样管 3 ml；＊纸速增加 5 倍

热分解逸出气成分❶：1—H_2（O_2）；2—CH_4（CO，CO_2）；3—$C_2^=$；4—C_2^0；5—$C_3^0/C_3^=$；6—H_2O

试样来源：华东化工学院煤化工研究室。

曲线解析：

·210℃前的吸热效应为脱水、脱气阶段；470℃前的吸热效应为气、液、固三相并存的胶质体形成阶段。

·470～510℃的台阶状放热效应为胶质体转化成半焦的一次炭化阶段。

·510～750℃以上为半焦向高温焦方向过渡的二次炭化阶段。

·GC 谱图　一次炭化气是以 $CH_4 > H_2$ 为主的 $C_2^=$、C_2^0、$C_3^0/C_3^=$ 和 H_2O 等热解气体组成的；二次炭化气是以 $H_2 \gg CH_4$ 为主的 $C_2^=$、C_2^0、$C_3^0/C_3^=$ 和 H_2O 等缩聚脱氢气体组成的。

·DTA 坩埚焦是具有膨胀、熔融、坚固特征的焦炭。

❶ 见图 13-38 注。

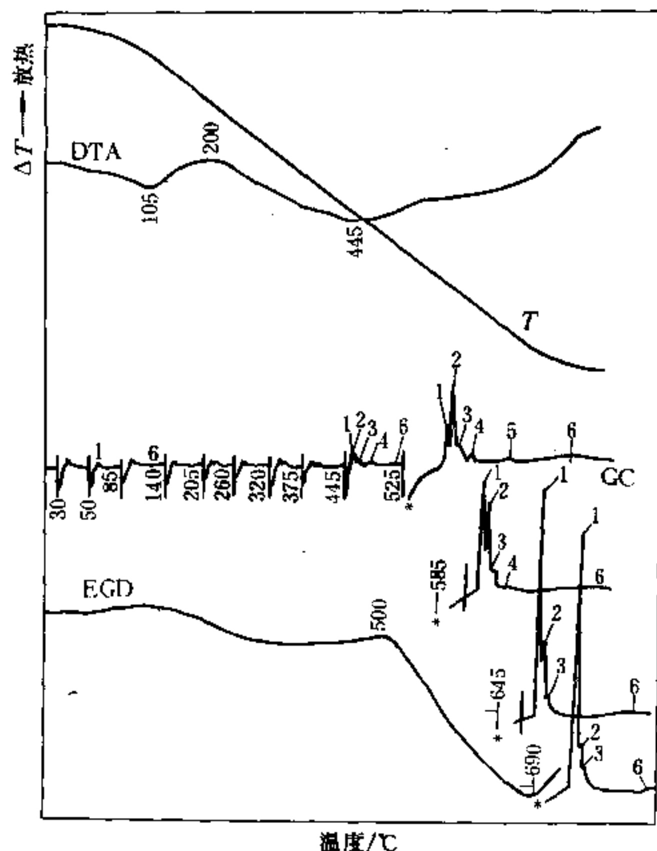


图 13-40 大同气煤的 DTA-EGD-GC 热解特性曲线[12]

DTA：±100 μV，20℃·min^{-1}；N_2：20 ml·min^{-1}；参比物焦粉；试样量 25.35 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 100 mA，池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 160 mA，池温 110℃；色谱柱：401 有机载体；载气 N_2，60 ml·min^{-1}；采样管：3 ml；* 纸速增加 5 倍

逸出气成分❶：1—$H_2/O_2·CO$；2—C_1^0/CO_2；3—$C_2^=$；4—C_2^0；5—$C_3^0/C_3^=$；6—H_2O

试样来源：华东化工学院煤化工研究室

曲线解析：

·200℃前的吸热效应为脱水、脱气阶段；445℃前的吸热效应为胶质体形成阶段。

·(455～500)℃为胶质体转化成半焦的一次炭化阶段。

·(500～750)℃以上为半焦向高温焦方向过渡的二次炭化阶段。

·GC 谱图　一次炭化气是以 $CH_4 > H_2$ 为主的 $C_2^=$、C_2^0、$C_3^0/C_3^=$ 和 H_2O 等热解气组成的；二次炭化气是以 $H_2 \gg CH_4$ 为主的 $C_2^=$、C_2^0、$C_3^0/C_3^=$ 和 H_2O 等缩聚脱氢气体组成的。

·EGD 曲线随着逸出气中热解气的浓度增加而不断向下延伸。

·DTA 坩埚焦是具有弱粘结、不膨胀、一碰即碎特征的焦炭。

---

❶ 见图 13-38 注。

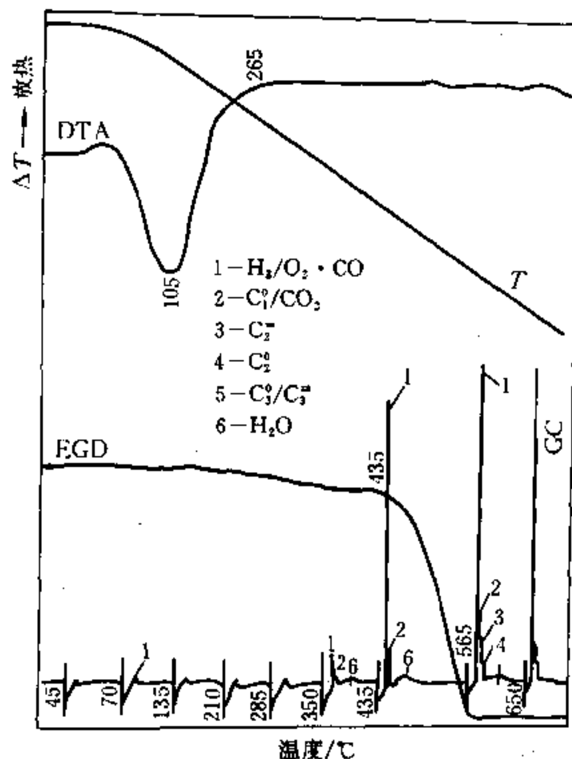


图 13-41　内蒙褐煤的 DTA-EGD-GC 热解特性曲线[12]

DTA：±100 μV，20℃·min⁻¹；N_2：20 ml·min⁻¹；参比物焦粉；试样量 25.08 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 100 mA，池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 160 mA，池温 110℃；采样管 3 ml；色谱柱 401 有机载体，载气 N_2，60 ml·min⁻¹

试样来源：华东化工学院煤化工研究室

曲线解析：

·(45～265)℃的吸热峰为脱水（大量的吸附水、热解水）、脱气阶段。

·在褐煤的分子结构单元上含有多量的、易于缩合反应的 OH 基，在热解过程中不能形成对热稳定的胶质体。DTA 曲线平坦。

·EGD 曲线（265～435)℃为一次炭化阶段；(435～750)℃以上为二次炭化阶段。

·GC 谱图　一次炭化气是以 $H_2 > CH_4$ 和 H_2O 为主的 $C_2^=$ 等热解气组成的；二次炭化气是以 $H_2 \gg CH_4$ 和 H_2O 为主的 $C_2^=$ 等缩聚脱氢气体组成的。

·DTA 坩埚焦是具有不粘结、不膨胀特征的粉焦。

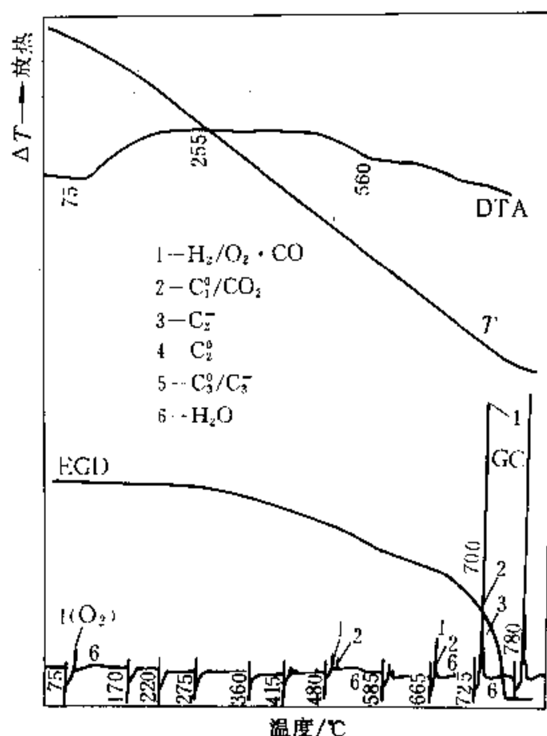


图 13-42 晋城无烟煤的 DTA-EGD-GC 热解特性曲线[12]

DTA：±100 μV，20℃·min^{-1}；N_2：20 ml·min^{-1}；参比物焦粉；试样量 25.28 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 100 mA，池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 160 mA，池温 110℃；载气 N_2，60 ml·min^{-1}；色谱柱 401 有机载体；采样管 3 ml

试样来源：华东化工学院煤化工研究室

曲线解析：

·75℃的吸热峰为脱水、脱气所致。

·无烟煤含炭量高、挥发分低，在热解过程中不能形成胶质体，在一次炭化阶段仅连续地析出少量的气体，DTA 曲线平坦。

·EGD 曲线缓慢地向下延伸，至 700℃左右才急速向下延伸。

·GC 谱图 在 480℃处仅检出少量的 H_2、CH_4 和热解 H_2O，至 665℃明显增多。在 725℃处检出以 $H_2 \gg CH_4$ 为主的 $C_2^=$ 和 H_2O 等热解气。

·依据 EGD-GC 提供的信息，无烟煤的一次炭化温度和二次炭化温度向高温方向移动，分别为（480～665）℃和 725℃，其热解、炭化反应过程始终是以缩聚脱氢反应为主。

·DTA 坩埚焦是具有不粘结、不膨胀特征的粉焦。

第四节 矿物鉴定

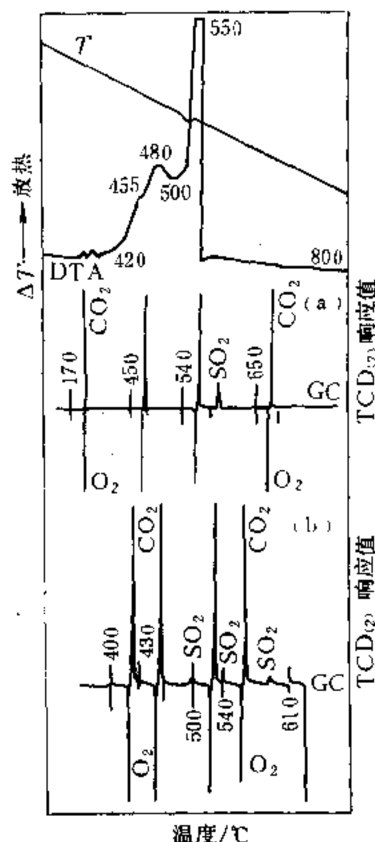


图 13-43 黄铁矿的 DTA-GC 曲线[10]

DTA：±100 μV，20℃·min^{-1}；空气 CO_2（1∶1）❶30ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量（a）2.72 mg；（b）4.11 mg

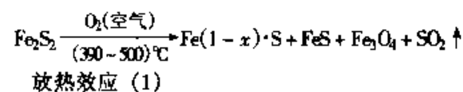
GC/$TCD_{(2)}$：桥流 120 mA，池温 100℃；载气 N_2，30ml·min^{-1}；色谱柱 401 有机载体；采样管 3ml

矿试样来源：华东化工学院无机材料矿物标本室；分子式 FeS_2

曲线解析：

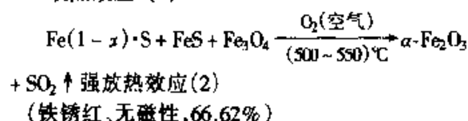
·在带肩放热峰（480℃）和强放热峰（550℃）的 GC 谱图（a）、（b）上，430、500、540℃处皆检出 SO_2，且 O_2 峰持续下降。

·黄铁矿的热氧化分解放热反应，分两步释放出 SO_2：



$$Fe_2S_2 \xrightarrow[(390\sim500)℃]{O_2(空气)} Fe(1-x)\cdot S + FeS + Fe_3O_4 + SO_2\uparrow$$

放热效应（1）



$$Fe(1-x)\cdot S + FeS + Fe_3O_4 \xrightarrow[(500\sim550)℃]{O_2(空气)} \alpha\text{-}Fe_2O_3$$

$+SO_2\uparrow$强放热效应(2)

（铁锈红、无磁性，66.62%）

·残物：无磁性的铁锈红粉末（α-Fe_2O_3），收率：70.57%

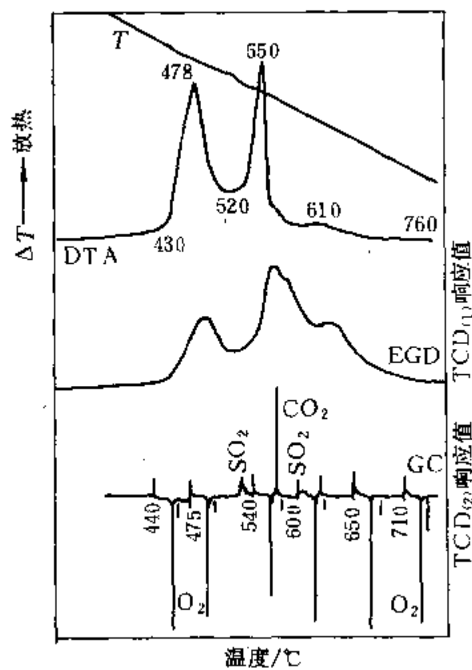


图 13-44 菱铁矿（含黄铁矿）的 DTA-EGD-GC 曲线（一）[10]

DTA：±250 μV，20℃·min^{-1}；空气 30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 27.16 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 80℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 120 mA，池温 100℃；载气 N_2，30 ml·min^{-1}；色谱柱 401 有机载体；采样管 3 ml

试样来源：华东化工学院无机材料矿物标本室；分子式 $FeCO_3$

曲线解析：

·在放热峰（478℃）的 GC 谱图（475℃）上，检出 SO_2，O_2 峰下降。

·在放热峰（550℃）的 GC 谱图（540℃）上，检出大量 CO_2 和 SO_2、O_2 峰持续下降。

·按上述信息并对照图 13-43，13-45 可以肯定：菱铁矿中含有黄铁矿。

·EGD 曲线表明：弱放热峰（610℃）为化学反应所贡献。

·在 GC 谱图（600℃）上，检出少量的 CO_2，可能是有机杂质发生燃烧放热反应所致。

·残物：黑色、部分有磁性，收率为 75.26%。

·菱铁矿反应式见图 13-47；黄铁矿反应式见图 13-43。

● 为减少 SO_2 对 DTA 支架的腐蚀性，用 CO_2 稀释空气。

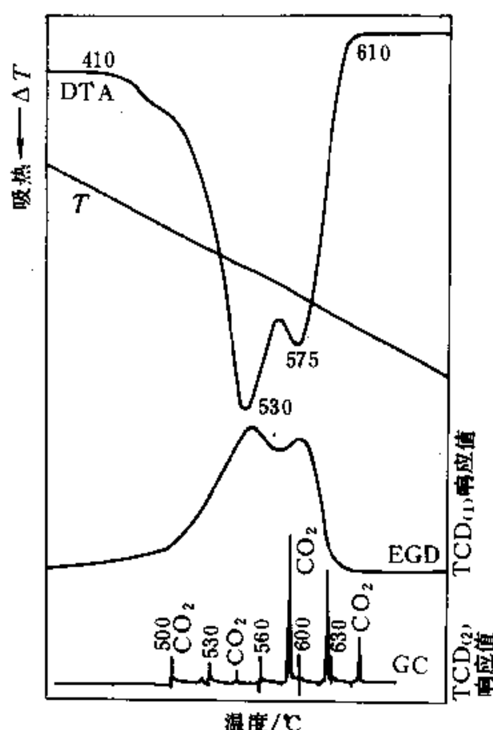


图 13-45　菱铁矿（含黄铁矿）的 DTA-EGD-GC 曲线（二）[10]

DTA：±100 μV，20℃·min^{-1}；N_2，30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 35.96 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 80℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 120 mA，池温 100℃；采样管 3 ml；色谱柱 401 有机载体，载气 N_2，30 ml·min^{-1}

试样来源：华东化工学院无机材料矿物标本室；分子式 $FeCO_3$

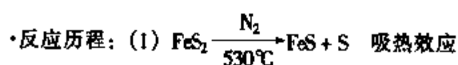
曲线解析：

·DTA 曲线：出现带肩的吸热峰（530，575℃）。

·EGD 曲线：出现一个与 DTA 曲线对应的带肩峰。

·GC 谱图：500，530℃检出少量的 CO_2（对应于 530℃吸热峰）；560，600，630℃检出大量的 CO_2（对应于 575℃吸热峰）。

·残物：黑褐色粉末、强磁性（FeS、Fe_3O_4），收率：70.33%。



·反应历程：(1) $FeS_2 \xrightarrow[530℃]{N_2} FeS + S$　吸热效应

(2) Fe_2CO_3 在 N_2 气下的热分解反应式见图 13-48。

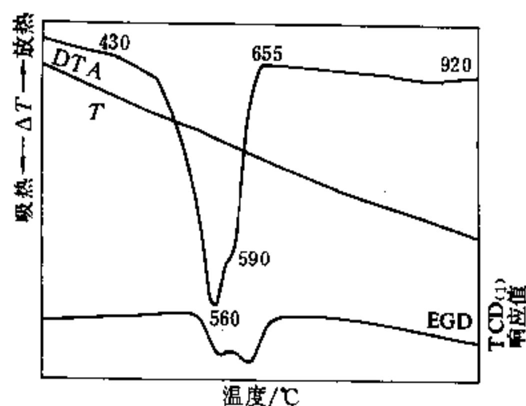


图 13-46　菱铁矿（含黄铁矿）的 DTA-EGD 曲线[15]

DTA：±100 μV，20℃·min^{-1}；CO_2，30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 38.98 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 80℃

试样来源：华东化工学院无机材料矿物标本室；分子式 $FeCO_3$

曲线解析：

·DTA 曲线上出现带肩的吸热峰（560，590℃）。

·EGD 曲线上出现一个与 DTA 对应的带肩峰。

·残物：黑褐色粉末，强磁性（FeS，Fe_3O_4），收率 70.29%。

·与 N_2 气氛相比（参见图 13-45），吸热峰向高温方向移动。

·反应历程：(1) 560℃（吸热峰）主要为黄铁矿热分解反应（见图 13-45）；(2) 590℃（吸热峰）主要为菱铁矿热分解反应（见图 13-48）。

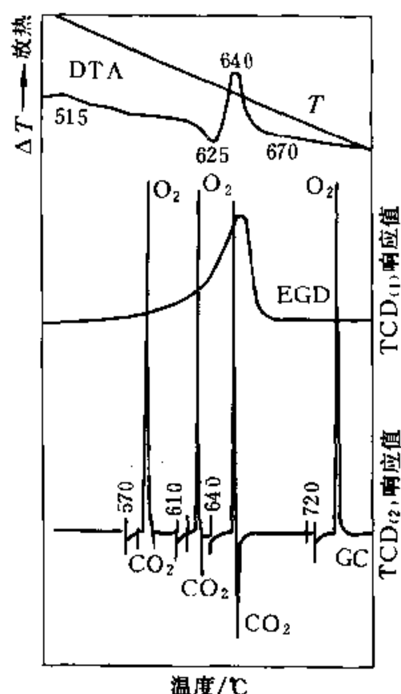


图 13-47 菱铁矿的 DTA-EGD-GC 曲线（一）[11]

DTA：±100 μV，20℃·min^{-1}；空气 30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 21.71 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 140 mA，池温 110℃；采样管 3 ml；色谱柱 401 有机载体；载气 N_2，30 ml·min^{-1}

试样来源：南京地质学校；分子式 $FeCO_3$

曲线解析：

·在吸热峰（625℃）的 GC 谱图上，570、610、640℃处皆检出 CO_2，O_2 峰持续下降，720℃处 O_2 峰回升到原来高度。

·据上信息，可以肯定：菱铁矿在热分解吸热反应的同时，发生着 $Fe^{2+} \xrightarrow{O_2} Fe^{3+}$ 的放热反应。

·放热峰（640℃）为残余的 FeO 仍在进行上述反应。

·残物：黑色、强磁性，（γ-Fe_2O_3），收率为 70.39%（计算值 68.93）。

·总的反应式：$2FeCO_3 \xrightarrow[(515\sim670)℃]{空气(O_2)}$

$2FeO + 2CO_2\uparrow$　吸热效应

空气$\Big\downarrow \frac{1}{2}O_2$

γ-Fe_2O_3（强磁性，68.93%）放热效应

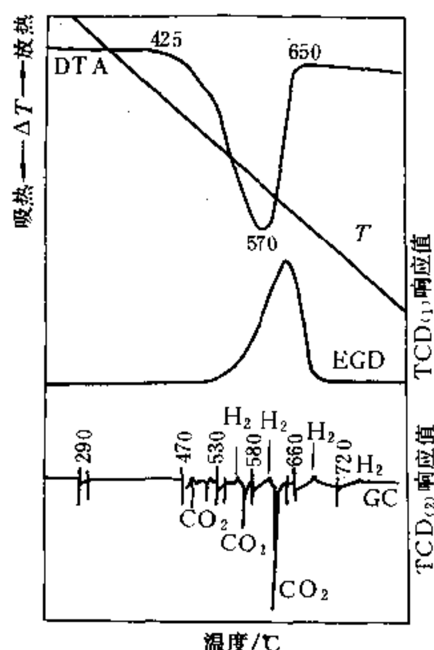


图 13-48 菱铁矿的 DTA-EGD-GC 曲线（二）[11]

DTA：±250 μV，40℃·min^{-1}；N_2，30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 22.30 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 140 mA，池温 110℃；载气 N_2，30ml·min^{-1}；色谱柱 401 有机载体；采样管 3 ml

试样来源：南京地质学校

分子式 $FeCO_3$

曲线解析：

·在吸热峰（570℃）的 GC 谱图上，470、530、580℃处皆检出 CO_2。

·EGD 曲线上出现一个与 DTA 曲线对应的向上峰形（含 CO_2）。

·在 GC 谱图上检出痕量的 H_2 是与菱铁矿中含有微量高岭土有关（见图 13-51、13-52）。

·残物：黑色粉末、强磁性，收率：65.38%。

·反应式：$4FeCO_3 \xrightarrow[(425\sim650)℃]{N_2}$

$4FeO + 4CO_2$ 吸热效应

$N_2\Big\downarrow$歧化反应

$Fe_3O_4 + Fe$　放热效应

（强磁性，62.02%）

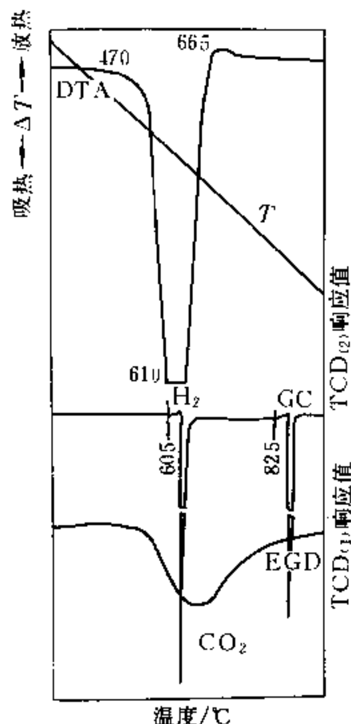


图 13-49 菱铁矿的

DTA-EGD-GC 曲线（三）[15]

DTA：±100 μV，40℃·min^{-1}；CO_2，15 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 22.31 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 140 mA；池温 110℃；载气 N_2，30ml·min^{-1}；色谱柱 401 有机载体；采样管 3 ml

试样来源：南京地质学校；分子式 $FeCO_3$

曲线解析：

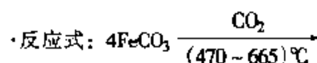
·在 CO_2 气氛下的吸热峰（610℃）比在 N_2 气下高 40℃（见图 13-48），峰形尖锐。

·在 GC 谱图（605℃）上检出 CO_2。

·在 GC 谱图上也检出痕量的 H_2，其机理见图 13-52。

·残物：黑色粉末、强磁性，收率：68.22%。

·反应式：$4FeCO_3 \xrightarrow[(470\sim665)℃]{CO_2}$



4FeO + $4CO_2$↑ 吸热效应

CO_2↓歧化反应

Fe_3O_4 + Fe 放热效应
（强磁性，62.02%）

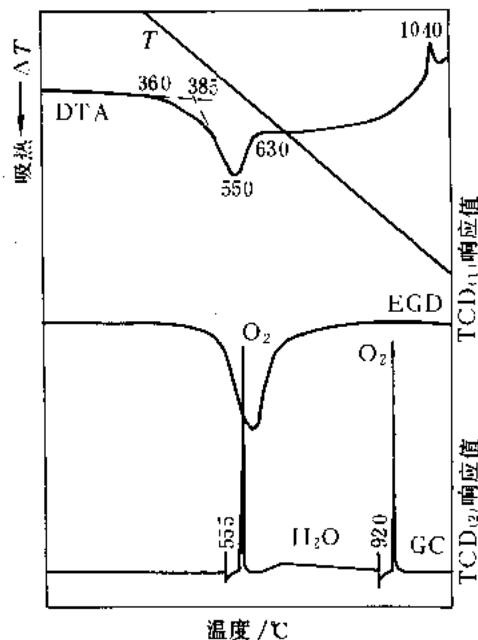


图 13-50 高岭土的

DTA-EGD-GC 曲线（一）[15]

DTA：±250 μV（800℃后为±100 μV）；40℃·min^{-1}；空气 30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 18.06 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 140 mA；池温 110℃；载气 N_2，30 ml·min^{-1}；色谱柱 401 有机载体；采样管 3 ml

试样来源：苏州高岭土（尾矿）；化学式 $Al_2O_3\cdot2SiO_2\cdot2H_2O$

曲线解析：

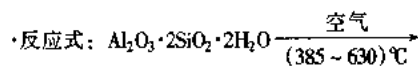
·在吸热峰（550℃）的 GC 谱图（555℃）上，检出 H_2O 峰和 O_2（来自空气）。

·EGD 曲线表明：放热峰（1040℃）为偏高岭土发生相转变——生成 γ-Al_2O_3 所致。

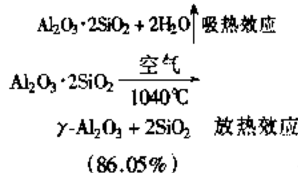
·在 920℃的 GC 谱图上已检不出 H_2O 峰。

·残物：灰白色粉末，收率 89.09%。

·反应式：$Al_2O_3\cdot2SiO_2\cdot2H_2O \xrightarrow[(385\sim630)℃]{空气}$



$Al_2O_3\cdot2SiO_2 + 2H_2O$↑ 吸热效应



$Al_2O_3\cdot2SiO_2 \xrightarrow[1040℃]{空气}$

γ-Al_2O_3 + $2SiO_2$ 放热效应

（86.05%）

图 13-51　高岭土的 DTA-EGD-GC 曲线（二）[11]

DTA：±100 μV；20℃·min^{-1}；N_2，30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 14.51 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 140 mA；池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 140 mA；池温 110℃；载气 N_2，30 ml·min^{-1}；色谱柱 401 有机载体；采样管 3 ml

试样来源：苏州高岭土（尾矿）；化学式 Al_2O_3·$2SiO_2$·$2H_2O$

曲线解析：

·在吸热峰（530℃）的 GC 谱图上，510、610℃处皆检出 H_2O 峰。

·EGD 曲线表明：放热峰（1030℃）为偏高岭土发生相转变—— γ-Al_2O_3 所致。

·在 760℃的 GC 谱图上仍检出微量的 H_2O 表明：来自高岭土的 OH 结构水，需持续到高温才能脱尽。

·残物：灰白色粉末，收率 88.84%（计算值：86.05%）。

·反应式参见图 13-50。在 GC 谱图上检出痕量的 H_2 是与高岭土中含有微量菱铁矿有关（见图 13-48，13-52）。

图 13-52　高岭土/菱铁矿（1:1）混合试样的 DTA-EGD-GC 曲线[11]

DTA：±100 μV；20℃·min^{-1}；N_2，30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 22.83 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 140 mA；池温 110℃；载气 N_2，3 ml·min^{-1}；色谱柱 401 有机载体；采样管 3 ml

试样来源：南京地质学校试样标本室、苏州高岭土（尾矿）

曲线解析：

·在吸热峰（560℃）的 GC 谱图上，440、495、565 和 660℃皆检出 CO_2 和 H_2。

·在 565℃处的 H_2 峰、CO_2 峰大幅度增高，并检出 H_2O 峰。

·在 600℃处仍检出多量的 CO_2、H_2 和 H_2O。

·残物：青灰色粉末，强磁性，收率：77.79%。

·产出 H_2 的反应机理：

$FeCO_3 + Al_2O_3·2SiO_2·2H_2O$ (1:1) —(400~645)℃, N_2→ 吸热效应 ↑CO_2 + FeO；$H_2O + Al_2O_3·2SiO_2$（偏高岭土）吸热效应 → ↑H_2 + Fe_3O_4（强磁性）

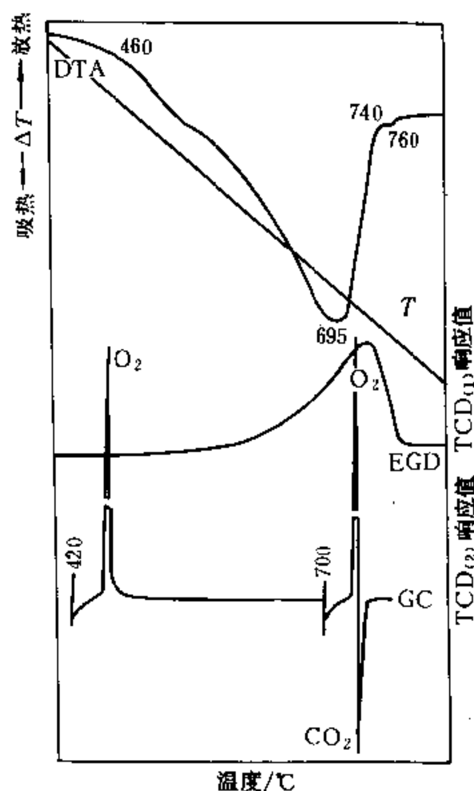


图 13-53 菱镁矿的 DTA-EGD-GC 曲线[15]

DTA：±250 μV；40℃·min⁻¹；空气，30 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 15.99 mg

EGD/TCD(1)：桥流 120 mA；池温 110℃

GC/TCD(2)：桥流 140 mA；池温 110℃；载气 N_2，30 ml·min⁻¹；色谱柱 401 有机载体；采样管 3 ml

试样来源：辽宁省营口市；分子式 $MgCO_3$

曲线解析：

·EGD 曲线上出现一个与 DTA 曲线对应的向上峰形（含 CO_2）。

·在吸热峰（695℃）的 GC 谱图（700℃）上，检出大量的 CO_2 和 O_2（来自空气）。

·760℃的小吸热峰，可能为所含 $CaCO_3$ 杂质热分解（释放 CO_2）所致。

·残物：白色粉末，收率 48.03%。

·反应式：$MgCO_3 \xrightarrow[695℃]{空气} MgO + CO_2\uparrow$ 吸热效应
(47.82%)

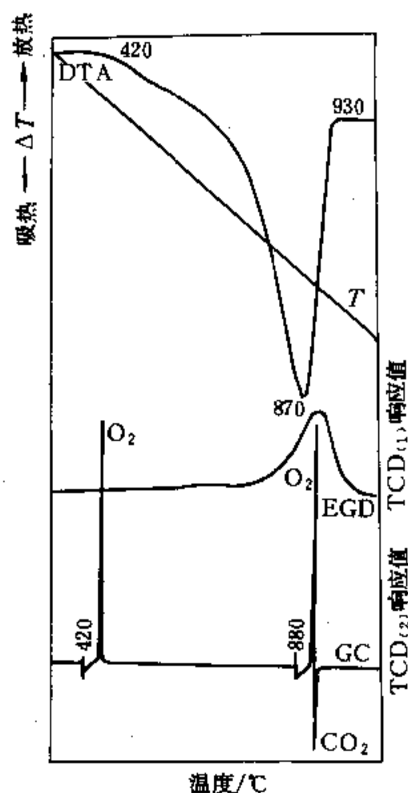


图 13-54 冰洲石的 DTA-EGD-GC 曲线[15]

DTA：±100 μV；40℃·min⁻¹；空气，30 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 17.65 mg

EGD/TCD(1)：桥流 120 mA；池温 110℃

GC/TCD(2)：桥流 140 mA；池温 110℃；载气 N_2，30 ml·min⁻¹；色谱柱 401 有机载体；采样管 3 ml

试样来源：南京地质学校；分子式 $CaCO_3$

曲线解析：

·在吸热峰（870℃）的 GC 谱图（880℃）上，检出大量的 CO_2 和 O_2（来自空气）。

·在 EGD 曲线上出现一个对应于 DTA 曲线的向上峰形（含 CO_2）。

·残物：白色粉末，收率 59.89%。

·反应式：$CaCO_3 \xrightarrow[870℃]{空气} CaO + CO_2\uparrow$ 吸热效应
(56%)

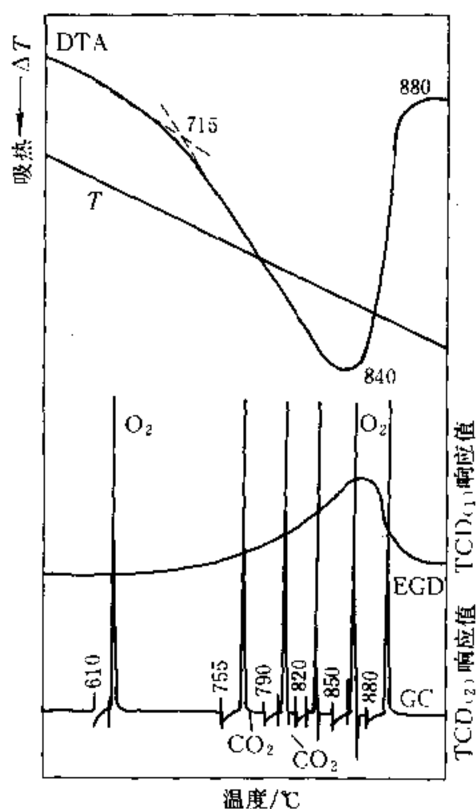


图 13-55　方解石的 DTA-EGD-GC 曲线[15]

DTA：±100 μV；20℃·min^{-1}；空气，30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 15.89 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 140 mA；池温 110℃；载气 N_2，30 ml·min^{-1}；色谱柱 401 有机载体；定量管 3 ml

试样来源：华东化工学院无机材料试样标本室

分子式　$CaCO_3$

曲线解析：

·在吸热峰（840℃）的 GC 谱图上，755、790、820、850℃处皆检出 CO_2。

·EGD 曲线上出现一个对应于 DTA 曲线的向上峰形（含 CO_2）。

·残物：白色粉末，收率 57.93%。

·反应式：$CaCO_3 \xrightarrow[(715\sim840)℃]{空气} \underset{(56\%)}{CaO} + CO_2\uparrow$

吸热效应

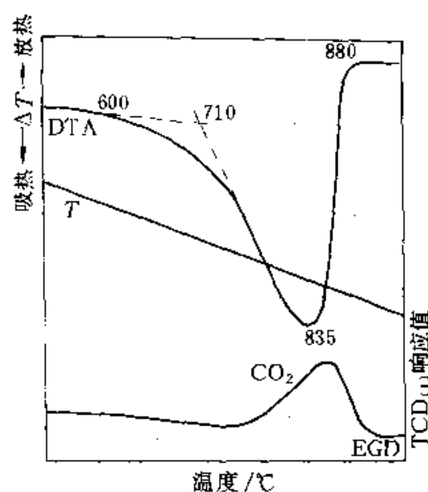


图 13-56　方解石的 DTA-EGD 曲线[15]

DTA：±100 μV；20℃·min^{-1}；N_2，30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 14.93 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 100℃

试样来源：华东化工学院无机材料试样标本室；分子式 $CaCO_3$

曲线解析：

·DTA 曲线上出现一个宽大的吸热峰（835℃）。

·EGD 曲线上出现一个对应于 DTA 曲线的向上峰形（含 CO_2）。

·残物：白色粉末；收率：57.74%。

·反应式：$CaCO_3 \xrightarrow[(710\sim880)℃]{N_2} \underset{(56\%)}{CaO} + CO_2\uparrow$　吸热效应

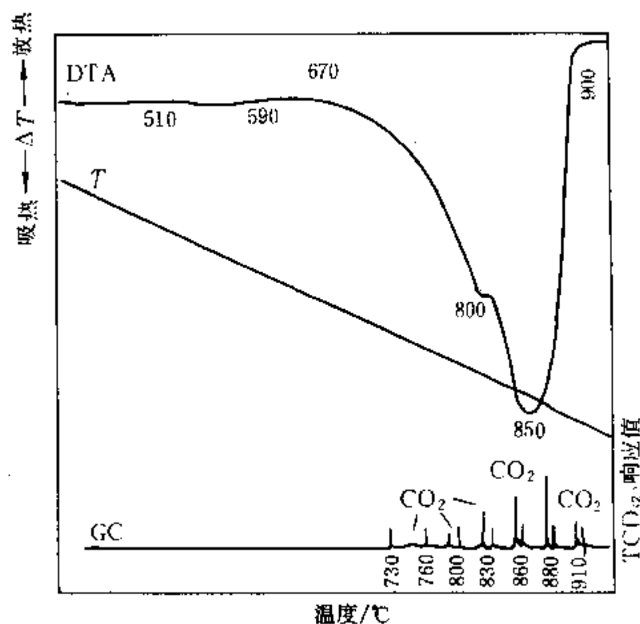


图 13-57　白云石的 DTA-GC 曲线[10]

DTA：±100 μV；20℃·min⁻¹；N_2，30 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 30.94 mg

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 120 mA；池温 100℃；色谱柱 401 有机载体；采样管 3 ml；载气 N_2，30 ml·min⁻¹

试样来源：华东化工学院无机材料试样标本室；分子式：CaMg $(CO_3)_2$

曲线解析：

·在（670～900)℃间的带肩吸热峰（800、850℃）的 GC 谱图上，730、760、800、830、860、880、910℃处皆检出 CO_2，其峰高随峰形而演变。

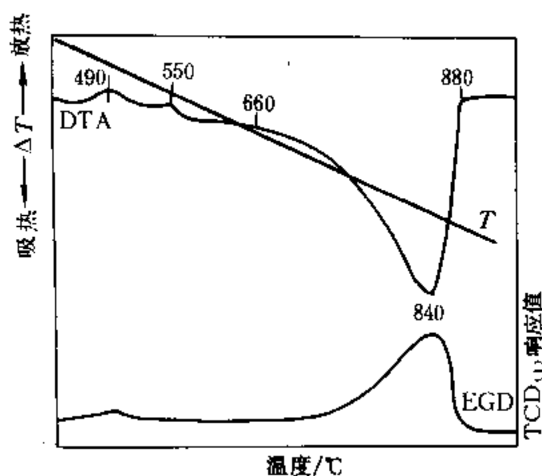
·白云石 CaMg $(CO_3)_2$ 在 N_2 气下（少量试样）不能把 $MgCO_3$ 和 $CaCO_3$ 的热分解反应彼此分开。

·吸热峰（510～590)℃是所含杂质发生热分解反应所致（参见图 13-58)。

·残物：灰白色粉末，收率　55.66%。

·反应式：$CaMg(CO_3)_2 \xrightarrow[(670\sim900)℃]{N_2} MgO + CaO + 2CO_2\uparrow$　吸热效应

(52.40%)



DTA：±100 μV；20℃·min⁻¹；空气，30 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 20.80 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 80℃

试样来源：华东化工学院无机材料试样标本室；分子式 CaMg $(CO_3)_2$

图 13-58　白云石的 DTA-EGD 曲线（一)[10]

曲线解析：

·在 DTA 曲线上前后出现 2 个小放热峰（490、550℃）和 1 个大吸热峰（840℃）。

·白云石 $CaMg(CO_3)_2$ 在空气下（少量试样）不能把 $MgCO_3$ 和 $CaCO_3$ 的热分解反应彼此分开。

·EGD 曲线表明：前 2 个放热效应为所含杂质发生化学反应所贡献。

·490、550℃的 2 个小放热峰可能是所含黄铁矿杂质发生了热氧化分解放热反应所致（参见图 13-44）。

·残物：灰白色粉末，收率 55.2%。

·反应式：$CaMg(CO_3)_2 \xrightarrow[(660\sim880)℃]{\text{空气}} MgO + CaO + 2CO_2\uparrow$ 吸热效应

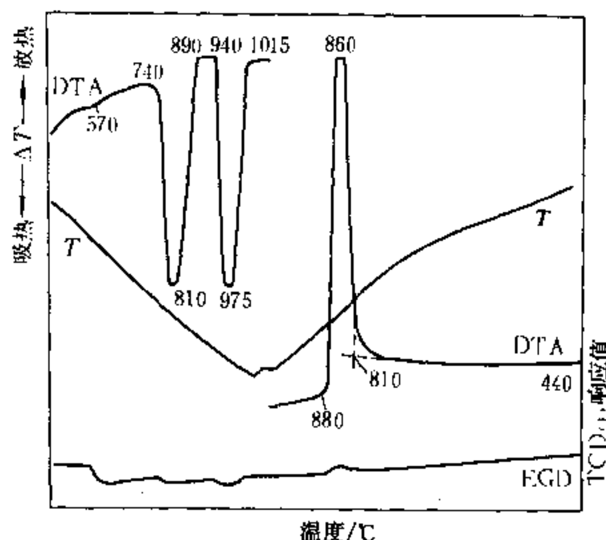


图 13-59 白云石的 DTA-EGD 曲线（二）[10]

DTA：±100 μV；40℃·min^{-1}；CO_2，30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 37.09 mg

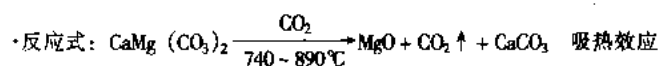
EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 80℃

试样来源：华东化工学院无机材料试样标本室；分子式 $CaMg(CO_3)_2$

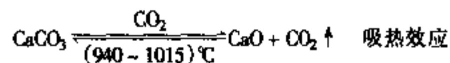
曲线解析：

·DTA 曲线先出现一个小吸热峰（570℃），后出现 2 个彼此分开的尖锐的吸热峰（810、975℃）。

·白云石 $CaMg(CO_3)_2$ 在 CO_2 气氛下可以把 $MgCO_3$ 和 $CaCO_3$ 的热分解吸热反应彼此分开，峰形变锐，并向高温方向移动。



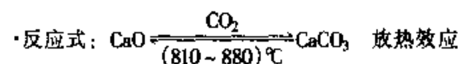
·反应式：$CaMg(CO_3)_2 \xrightarrow[740\sim890℃]{CO_2} MgO + CO_2\uparrow + CaCO_3$ 吸热效应



$CaCO_3 \xrightleftharpoons[(940\sim1015)℃]{CO_2} CaO + CO_2\uparrow$ 吸热效应

·EGD 曲线表明：吸热效应为所含杂质发生化学反应所贡献。

·在程序降温至 440℃，其间仅出现一个强放热峰（860℃），与此同时 EGD 曲线上出现一个向上的小峰。



·反应式：$CaO \xrightleftharpoons[(810\sim880)℃]{CO_2} CaCO_3$ 放热效应

·在常压 CO_2 气氛下与 CaO 的反应是可逆的，而与 MgO 反应则是不可逆的。

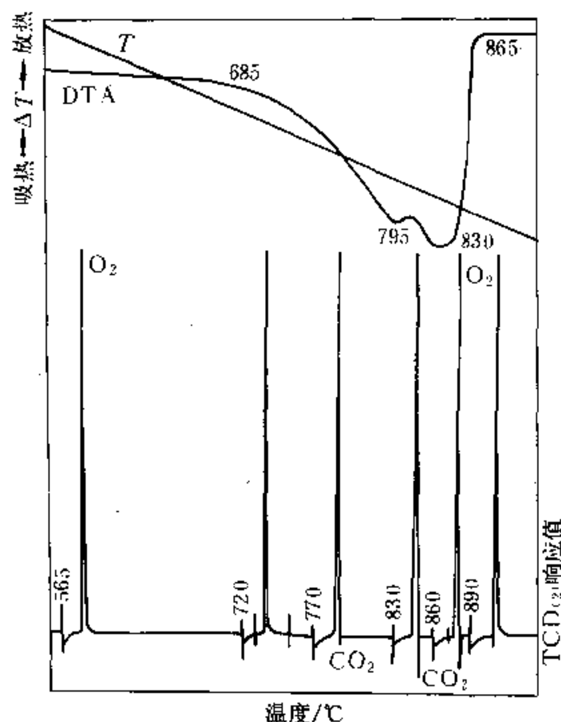


图 13-60　白云岩的 DTA-GC 曲线[15]

DTA：±100 μV；20℃·min⁻¹；空气，30 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 16.73 mg

GC/TCD(2)：桥流 140 mA；池温 110℃；色谱柱 401 有机载体；采样管 3 ml；载气 N_2，30 ml·min⁻¹

试样来源：南京地质学校；分子式 $CaMg(CO_3)_2$

曲线解析：

·在（685～865）℃间的带肩吸热峰（795、830℃）的 GC 谱图上，770、830、860℃皆检出 CO_2。

·白云岩 $CaMg(CO_3)_2$ 在空气下（少量试样）不能把 $MgCO_3$ 和 $CaCO_3$ 的热分解反应彼此分开。

·残物：灰白色粉末，收率　59%

·反应式：$CaMg(CO_3)_2 \xrightarrow[(685\sim865)℃]{空气} MgO + CaO$ (52.40%) $+ 2CO_2\uparrow$　吸热效应

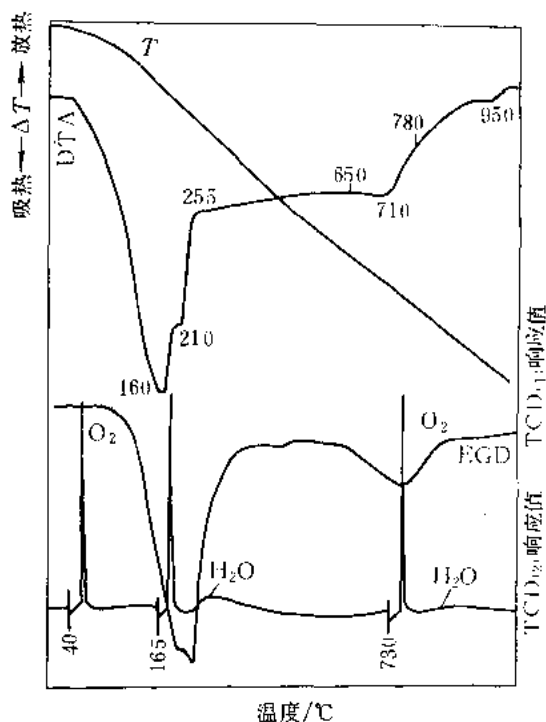


图 13-61　钙基膨润土的 DTA-EGD-GC 曲线（—）[15]

DTA：±100 μV；40℃·min⁻¹；空气，30 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 19.90 mg

EGD/TCD(1)：桥流 120 mA；池温 110℃

GC/TCD(2)：桥流 140 mA；池温 110℃；色谱柱 401 有机载体；采样管 3 ml；载气 N_2，30 ml·min⁻¹

理论组成：SiO_2 66.7%；Al_2O_3 28.3%；OH 结构水 5%

试样来源：南京地质学校

曲线解析：

·在带肩吸热峰（160、210℃）的 GC 谱图（165℃）上检出大量的吸附水和层间水，这是钙基膨润土的特征峰（O_2 峰来自空气）。

·在 710℃吸热峰的 GC 谱图（730℃）上检出多量 OH 结构水。

·EGD 曲线表明：950℃吸热峰为结构破坏、生成无水蒙脱石，呈非晶质体。

·残物：黄色粉末，收率　75.98%。

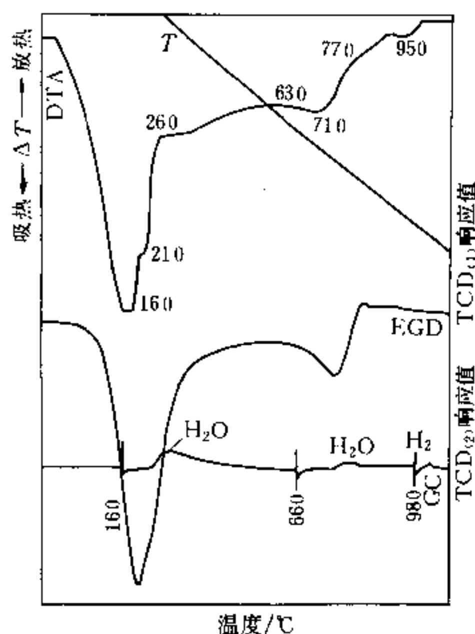


图 13-62 钙基膨润土的 DTA-EGD-GC 曲线（二）[15]

DTA：±100 μV；40℃·min⁻¹；N_2，30 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 22.42 mg

EGD/TCD(1)：桥流 120 mA；池温 110℃

GC/TCD(2)：桥流 140 mA；池温 110℃；色谱柱 401 有机载体；采样管 3 ml；载气 N_2，30 ml·min⁻¹

理论组成：SiO_2 66.7%；Al_2O_3 28.3%；OH 结构水 5%

试样来源：南京地质学校

曲线解析：

·在带肩吸热峰（160、210℃）的 GC 谱图上检出大量的吸附水和层间水，这是钙基膨润土的特征峰。

·在 710℃吸热峰的 GC 谱图（660℃）上检出多量的 OH 结构水。

·ECD 曲线表明：950℃吸热峰为结构破坏，生成非晶质体的无水蒙脱石；980℃GC 谱图上检出微量的 H_2。

·残物：黄色粉末，收率 75.96%。

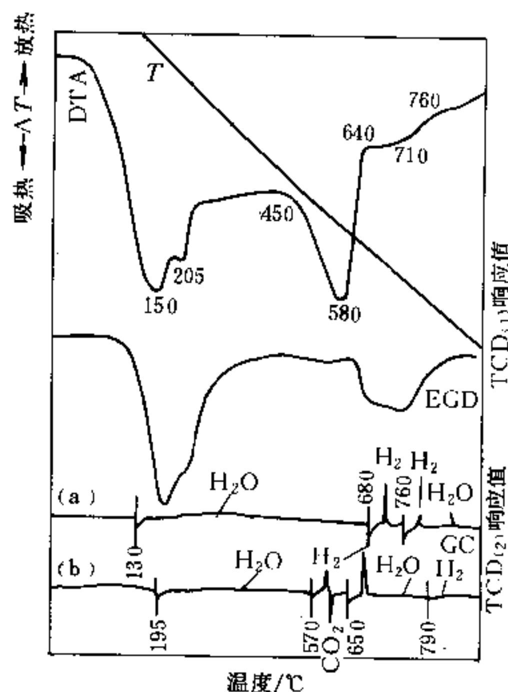


图 13-63 钙基膨润土/菱铁矿（1:1）混合试样的 DTA-EGD-GC 曲线[15]

DTA：±100 μV；40℃·min⁻¹；N_2，30 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量（a）22.49 mg，（b）22.63 mg

EGD/TCD(1)：桥流 120 mA；池温 110℃

GC/TCD(2)：桥流 140 mA；池温 110℃；色谱柱 401 有机载体；采样管 3 ml；载气 N_2，30 ml·min⁻¹

试样来源：同图 13-47，13-61

曲线解析：

·在带肩吸热峰（150、205℃）的 GC 谱图（a）130℃、（b）195℃上检出大量的吸附水和层间水，这是钙基膨润土的特征峰。

·在 580℃吸热峰的 GC 谱图（b）570℃上检出少量的 H_2 和多量的 CO_2。

·在（640～760）℃吸热峰的 GC 谱图（a）680、760℃、（b）650、790℃上，皆检出多量的 H_2 和部分 OH 结构水。

·CO_2 来自菱铁矿热分解反应，H_2 来自钙基膨润土的 OH 结构水与 FeO 反应。

·残物：黑灰色粉末，有磁性，收率（a）70.21%，（b）70.66%。

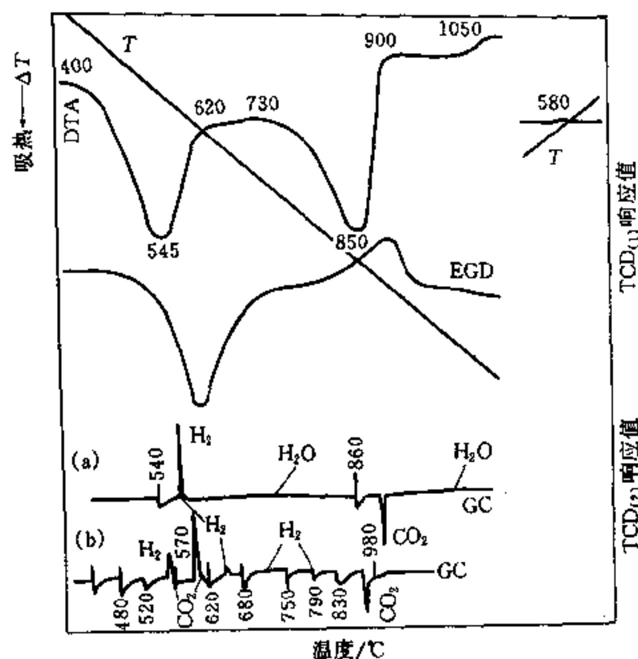


图 13-64 菱铁矿/高岭土/石英/白云石/方解石混合试样的 DTA-EGD-GC 曲线[15]

DTA：±100 μV；40℃·min^{-1}；N_2，30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量（a）22.33 mg，（b）22.68 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 140 mA；池温 110℃；采样管 3 ml；色谱柱 401 有机载体；载气 N_2，30 ml·min^{-1}

试样成分：菱铁矿 14.3%；高岭土 28.5%；石英 14.3%；白云石 14.3%；方解石 28.5%

试样来源：同图 13-48，13-51，13-55，13-57

曲线解析：

·在 545℃吸热峰的 GC 谱图（a）540℃；（b）480、520、570、620、680℃处皆检出多量的 H_2、CO_2 和 H_2O（540℃），这是菱铁矿/高岭土热分解的产物（见图 13-52）。

·在 850℃吸热峰的 GC 谱图（a）860℃；（b）750、790、830、980℃处皆检出 CO_2（白云石、方解石的热分解产物，见图 13-56，13-57）。

·EGD 曲线表明：1050℃放热峰为偏高岭土相转变生成 γ-Al_2O_3 所致。

·残物在程序降温下出现的 580℃放热峰为石英相转变所致。

·残物：褐色粉末，部分有磁性（Fe_3O_4），收率 74.03%、73.41%。

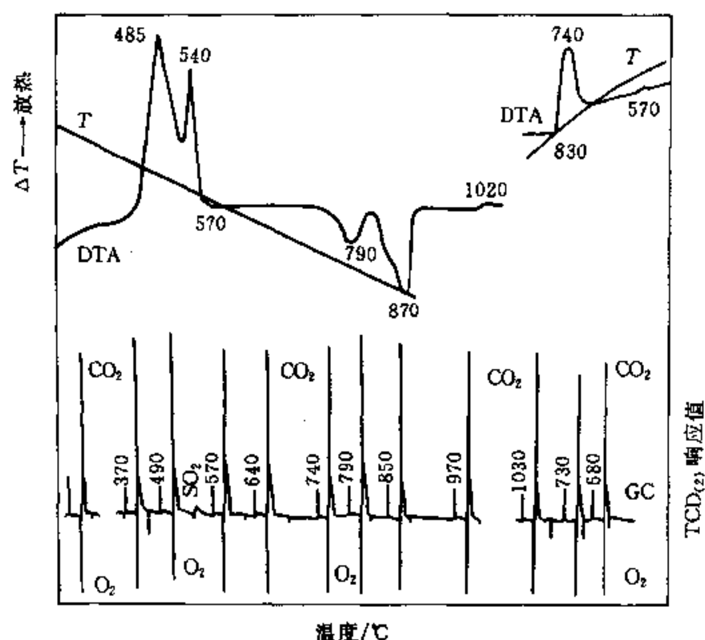


图 13-65 黄铁矿/菱铁矿/高岭土/石英/铁白云石/白云石/方解石的 DTA-GC 曲线[15]

DTA：±100 μV；20℃·min⁻¹；空气，CO_2（1:1），30 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 20.04 mg

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 140 mA；110℃；色谱柱 401 有机载体；采样管 3 ml；载气 N_2，30 ml·min⁻¹

试样组成：黄铁矿 10%，菱铁矿 10%，高岭土 20%，石英 10%，白云石 30%，方解石 20%

曲线解析：

·在放热峰（485、540℃）的 GC 谱图上，370、490、570、640℃处 CO_2 峰皆增高，在 490℃处检出 SO_2，O_2 峰持续下降（370、490℃），570℃后渐渐回升，这是黄铁矿、菱铁矿的热分解氧化反应所致。

·在吸热峰（790、870℃）的 GC 谱图上，740、790、850℃处 CO_2 峰皆有明显的增高，这是铁白云石、白云石、方解石的热分解反应。

·在程序升、降温下，570℃弱吸热峰和 570℃弱放热峰皆为石英的晶相转变：β-石英 $\xrightleftharpoons{570℃}$ α-石英。

·1020℃放热峰为高岭土热分解反应中生成新相 γ-Al_2O_3 所贡献。

·在程序升、降温下，740℃放热峰为铁白云石、白云石和方解石的热分解产物 CaO 与环境气中的 CO_2 反应生成 $CaCO_3$，致使 GC 谱图（730℃）的 CO_2 峰高下降。

第五节 各类化合物鉴定

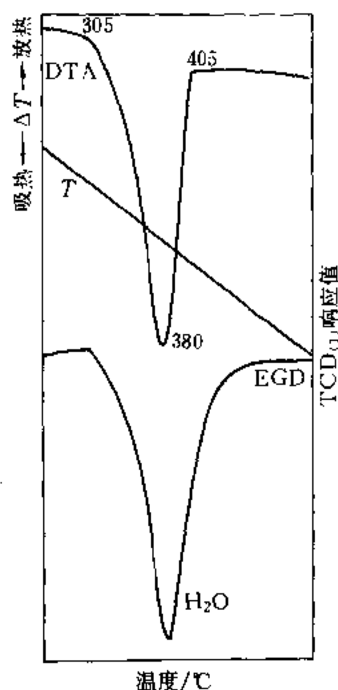


图 13-66 $Mg(OH)_2$(CP级)的 DTA-QEGD 曲线[1]

DTA：±100 μV；20℃·min⁻¹；空气，20 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 2.41 mg

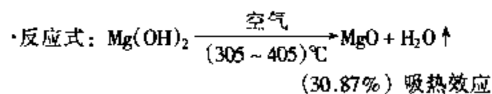
EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 100 mA；池温 115℃

曲线解析：

·DTA 曲线上吸热峰（380℃）为脱去结构水的吸热效应。

·EGD 曲线上的峰面积为逸出气中含 H_2O 量的响应值。

·QEGD 法：按 EGD-H_2O 标定线[1]查得 H_2O 量为 0.59 mg，则失水量为 24.5%；实测值：失水量为 24.89%。



·反应式：$Mg(OH)_2 \xrightarrow[(305\sim405)℃]{空气} MgO + H_2O\uparrow$ （30.87%）吸热效应

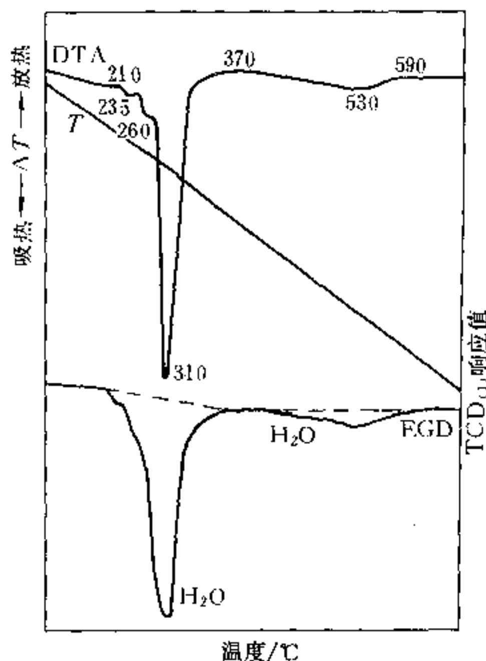


图 13-67 $Al(OH)_3$(CP级)的 DTA-QEGD 曲线[1]

DTA：±100 μV；20℃·min⁻¹；空气，20 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 3.30 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 100 mA；池温 115℃

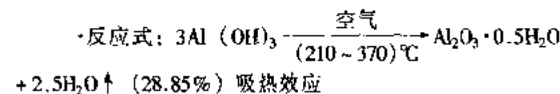
曲线解析：

·DTA 曲线上吸热峰 -1（310℃）、-2（530℃）分别为脱去结构水的吸热效应。

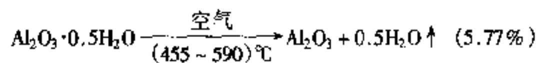
·EGD 曲线上的峰面积 1、2 各为逸出气中不同含量 H_2O 的响应值。

·QEGD 法：按 EGD-H_2O 峰标定线[1]分别查得含 H_2O 量为 0.89 mg 和 0.12 mg，则失水量分别为 26.97% 和 3.64%，其总失水量为 30.61%。

·实测值：失水量为 31.82%。



·反应式：$3Al(OH)_3 \xrightarrow[(210\sim370)℃]{空气} Al_2O_3\cdot0.5H_2O + 2.5H_2O\uparrow$ （28.85%）吸热效应



$Al_2O_3\cdot0.5H_2O \xrightarrow[(455\sim590)℃]{空气} Al_2O_3 + 0.5H_2O\uparrow$ （5.77%）吸热效应

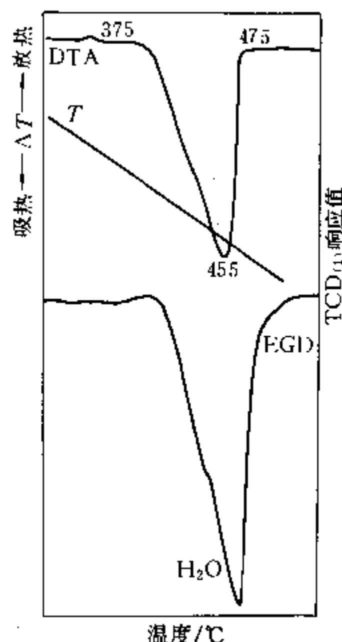


图 13-68　$Ca(OH)_2$(CP 级)的 DTA-QEGD 曲线[15]

DTA：±100 μV；20℃·min^{-1}；N_2：20 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 3.87 mg

EGD/TCD(1)：桥流 100 mA；池温 115℃

曲线解析：

·DTA 曲线：吸热峰（455℃）为脱去结构水的吸热效应。

·EGD 曲线上的峰面积为逸出气中含 H_2O 量的响应值。

·QEGD 法：按 EGD-H_2O 标定线[1]查得含水量为 0.67 mg，则失水量为 17.31%。

·反应式：$Ca(OH)_2 \xrightarrow[(375\sim475)℃]{N_2} CaO + H_2O\uparrow$ (24.3%) 吸热效应。

·残物：CaO 的收率与气氛中的 CO_2 含量有关。

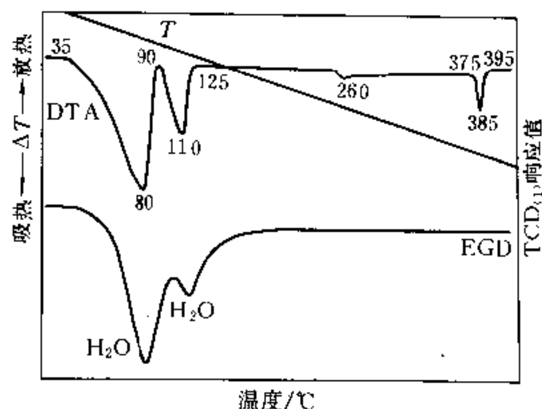


图 13-69　$Ba(OH)_2\cdot 8H_2O$(CP 级)的 DTA-EGD 曲线[15]

DTA：±100 μV；10℃·min^{-1}；Ar，20 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 4.78 mg

EGD/TCD(1)：桥流 95 mA；池温 100℃

曲线解析：

·在 DTA 曲线上共出现 4 个吸热峰：80、110、260 和 385℃。

·在 EGD 曲线上共出现 2 个向下的峰形（含 H_2O）而与前 2 个吸热峰相对应。

·EGD 曲线表明，后 2 个吸热峰为物理过程。

·385℃的吸热峰为晶相转变，260℃弱吸热峰。

·残物：灰色，收率　64.02%（计算值　54.91%）。

·反应式：$Ba(OH)_2\cdot 8H_2O \xrightarrow[(35\sim90)℃]{Ar} Ba(OH)_2\cdot H_2O + 7H_2O\uparrow$　吸热效应

$Ba(OH)\cdot H_2O \xrightarrow[(90\sim125)℃]{Ar} Ba(OH)_2 + H_2O\uparrow$　吸热效应

$Ba(OH)_2 \xrightarrow[(375\sim395)℃]{Ar} Ba(OH)_2$(晶相转变)　吸热效应

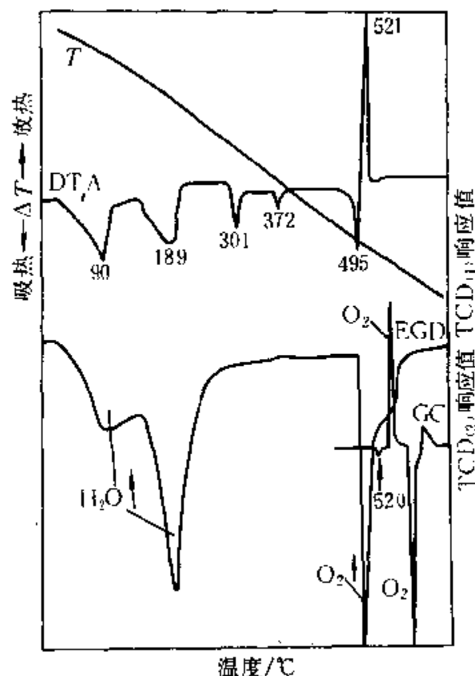


图 13-70 $Ba(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$(CP 级)
的 DTA-EGD-GC 曲线[3,4]

DTA：±250 μV；20℃·min^{-1}；Ar，20 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量❶ 10.79 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 110 mA；池温 70℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 140 mA；池温 60℃；串联色谱柱 401有机载体/5A 分子筛；载气 Ar，20 ml·min^{-1}，采样管：1 ml

曲线解析：

·在 DTA 曲线上共出现 5 个吸热峰（90、189、301、372、495℃）和 1 个放热峰（521℃）。

·在 EGD 曲线上前 2 个向下的峰形（含 H_2O）和最后 1 个峰形与 DTA 曲线上前 2 个吸热峰和最后 1 个强放热的分解峰相对应。

·EGD 曲线表明：301、372 和 495℃的吸热峰皆为物理过程所贡献。

·残物：泡沫状（脱水时激烈地鼓泡），并有升华现象。

·反应历程：$Ba(ClO_4)_2 \cdot xH_2O \xrightarrow[90℃]{Ar} xH_2O\uparrow$（吸热峰－1）$\xrightarrow[189℃]{Ar} xH_2O\uparrow$（吸热峰－2）$\xrightarrow[301℃]{Ar}$无水 $Ba(ClO_4)_2$ 晶相转变$_{(1)}$（吸热峰－3）$\xrightarrow[372℃]{Ar}$晶相转变$_{(2)}$（吸热峰－4）$\xrightarrow[495℃]{\triangle}$熔融过程（伴随着分解反应，吸热峰－5）$\xrightarrow[521℃]{Ar}$分解反应：$BaCl_2 + 4O_2\uparrow$（放热峰）

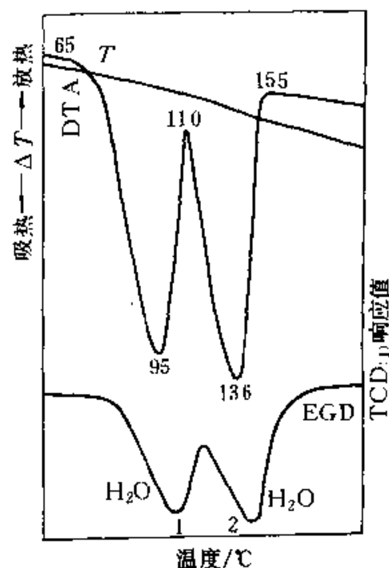


图 13-71 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$（AR 级）
的 DTA-QEGD 曲线[12]

DTA：±100 μV；20℃·min^{-1}；空气，20 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 11.35 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 100 mA，115℃；衰减 1/2

曲线解析：

·DTA 曲线上吸热峰－1（95℃）、－2（136℃）分别为脱去 1 分子结晶水。

·EGD 曲线上的峰 1 与峰 2 的面积分别为逸出气中含 H_2O 量的响应值。

·QEGD 法：按 EGD-H_2O 标定线[1,2]分别查得含 H_2O 量为 0.81 mg 和 0.93 mg，则失水量各为 7.14% 和 8.19%，其总失水量为 15.33%。

·实测值：总失水量为 13.92%。

·反应式：$BaCl_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow[95℃]{空气} BaCl_2 \cdot H_2O + H_2O\uparrow$

（7.37%）吸热效应

$$BaCl_2 \cdot H_2O \xrightarrow[136℃]{空气} BaCl_2 + H_2O\uparrow$$

（7.37%）吸热效应

---

❶ $Ba(ClO_4)_2 \cdot xH_2O$ 具有较强吸湿性。

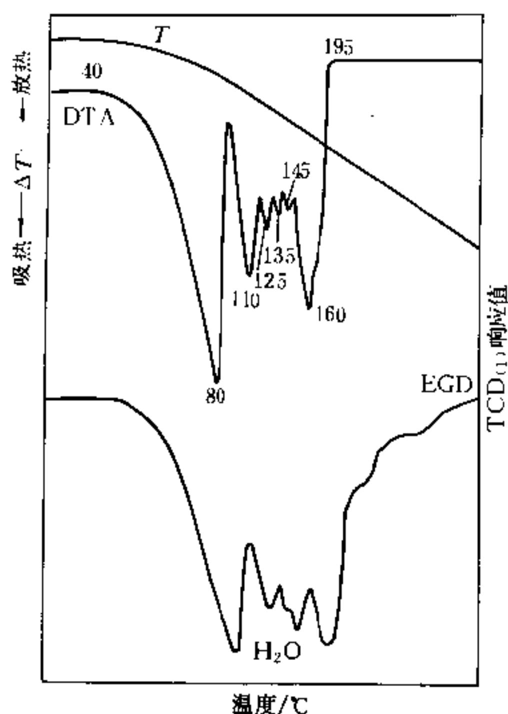


图 13-72　$SrCl_2 \cdot 6H_2O$（CP 级）的 DTA-EGD 曲线[15]

DTA：±100 μV；20℃·min⁻¹；N_2，20 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 4.67 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 100 mA；池温 115℃

曲线解析：

· DTA 曲线上吸热峰 80、110、125、135、145 和 160℃为分步脱去 6 分子结晶水的吸热效应。

· EGD 曲线上对应于 DTA 曲线出现相应的向下峰形（含 H_2O）。

· 残物：白色粉末，收率 60.39%。

· 反应式：$SrCl_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow[\text{分步脱去结晶水}]{N_2,\ (40\sim195)℃} SrCl_2 + 6H_2O\uparrow$（40.50%）吸热效应。

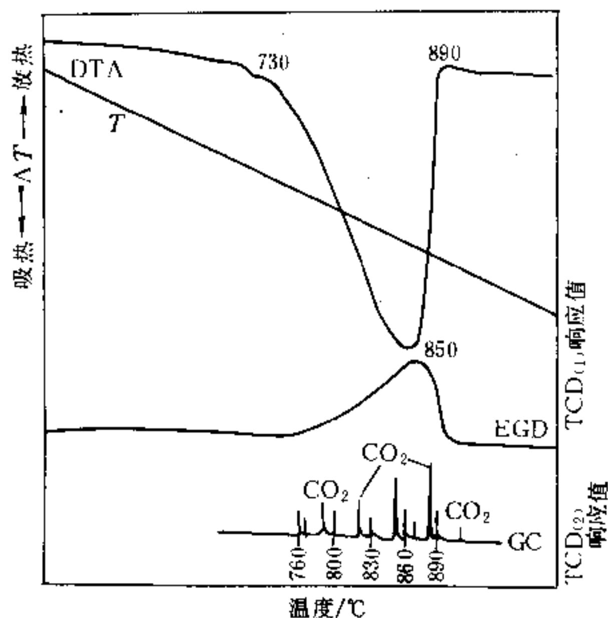


图 13-73　$CaCO_3$（CP 级）的 DTA-EGD-GC 曲线（一）[15]

DTA：±100 μV；20℃·min⁻¹；N_2，30 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 20.54 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 80℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 120 mA；池温 100℃；载气 N_2，30 ml·min⁻¹；色谱柱 401 有机载体，采样管 3 ml

曲线解析：

· 相应于吸热峰（850℃），在 GC 谱图上，760、800、830、860、890℃处皆检出 CO_2。

· EGD 曲线上出现一个与 DTA 曲线对应的向上峰形（含 CO_2）。

· 残物：白色粉末，收率 58.13%（计算值 56%）。

· 反应式：$CaCO_3 \xrightarrow[(730\sim890)℃]{N_2} CaO + CO_2\uparrow$ 吸热效应

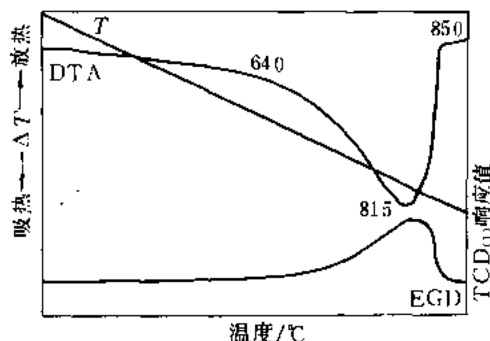


图 13-74 $CaCO_3$（CP 级）的 DTA-EGD 曲线（二）[15]

DTA：±100 μV；20℃·min^{-1}；空气，30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 11.47 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 80℃

曲线解析：

·EGD 曲线上出现一个与 DTA 曲线相对应的向上峰形（含 CO_2）。

·DTA 曲线上的吸热峰（815℃）的 $CaCO_3$ 的热分解反应所贡献。

·残物：白色粉末，收率 57.11%（计算值 56%）。

·反应式：$CaCO_3 \xrightarrow[(640\sim850)℃]{空气} CaO + CO_2\uparrow$ 吸热效应。

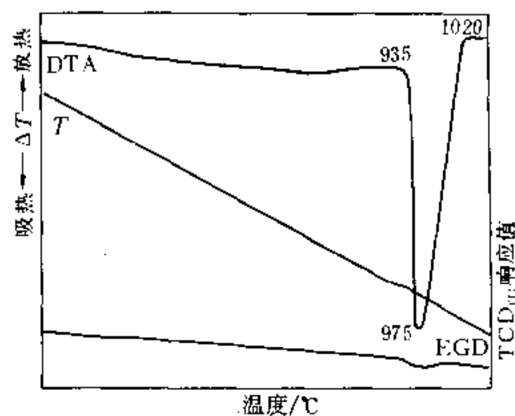


图 13-75 $CaCO_3$（CP 级）的 DTA-EGD 曲线（三）[15]

DTA：±100 μV；20℃·min^{-1}；CO_2，30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 22.30 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 80℃

曲线解析：

·在 CO_2 气氛下的吸热峰（975℃）比 N_2 气下高 125℃（见图 13-73），峰形尖锐。

·残物：白色粉末，收率 76.32%（计算值 56%）。

·反应式：$CaCO_3 \xrightarrow[(935\sim1020)℃]{CO_2} CaO + CO_2\uparrow$ 吸热效应

·在 CO_2 气氛下 $CaCO_3$ 的热分解反应不仅向高温方向移动，并且分解不完全。

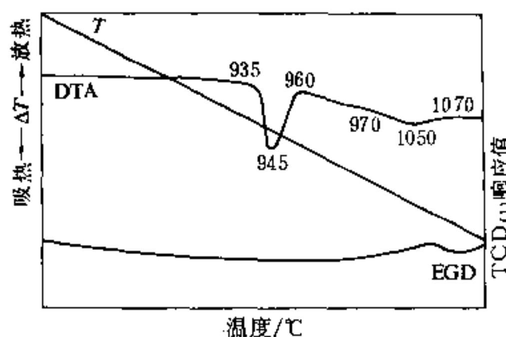


图 13-76 $SrCO_3$（CP 级）的 DTA-EGD 曲线[15]

DTA：±100 μV；20℃·min^{-1}；空气，30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 13.06 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 75℃

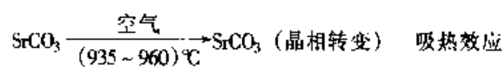
曲线解析：

·在 DTA 曲线上前后出现 945℃吸热峰－1 和 1050℃吸热峰－2。

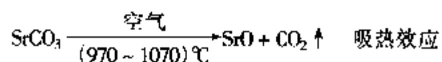
·EGD 曲线表明：(935～960)℃吸热峰－1 为多晶系转变，由斜方晶系转变为三方晶系，吸热峰－2 为化学反应。

·残物：白色粉末，收率：69.6%（计算值 70.2%）。

·反应式：



$$SrCO_3 \xrightarrow[(935\sim960)℃]{空气} SrCO_3 \text{（晶相转变）} \quad 吸热效应$$



$$SrCO_3 \xrightarrow[(970\sim1070)℃]{空气} SrO + CO_2\uparrow \quad 吸热效应$$

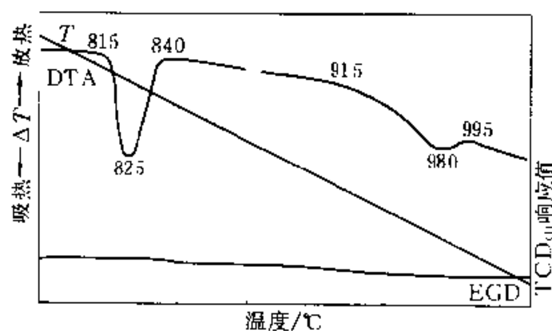


图 13-77 $BaCO_3$（CP 级）的 DTA-EGD 曲线[15]

DTA：±100 μV；20℃·min^{-1}；空气，30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 13.09 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 75℃

曲线解析：

·在 DTA 曲线上前后出现 825℃吸热峰－1 和 980℃吸热峰－2，为可逆多晶系转变的物理过程。

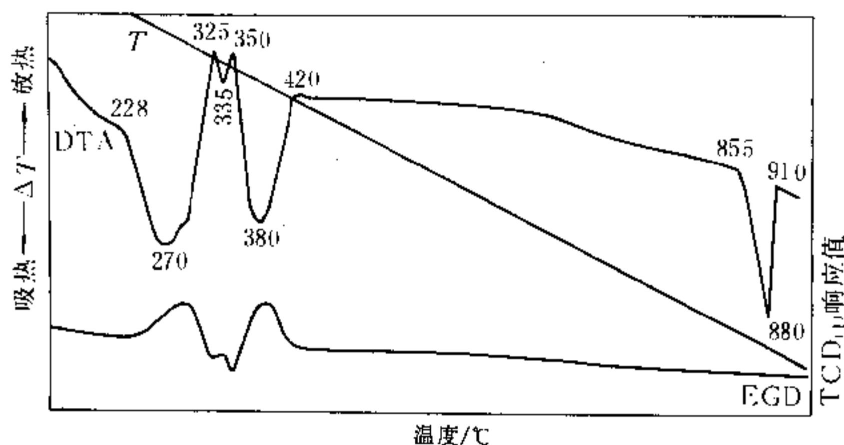


图 13-78 $PbCO_3$（CP 级）的 DTA-EGD 曲线[15]

DTA：±100 μV；20℃·min^{-1}；空气，20 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 32.49 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 75℃

曲线解析：

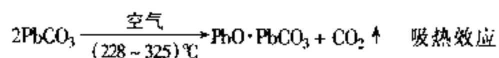
·DTA 曲线上出现 4 个吸热峰 270、335、380 和 880℃。

·EGD 曲线上出现与吸热峰相对应的 3 个向上的峰形，表明逸出气中含有 CO_2。

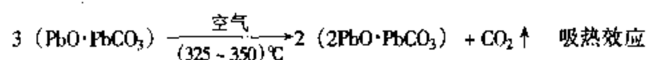
·与第 4 个吸热峰（880℃）相对应的 EGD 曲线是一条直线，属物理过程（熔融）。

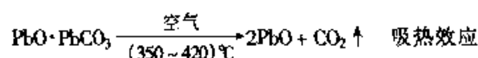
·残物：桔黄色粉末（PbO），收率 81.84%（计算值 83.53%）。

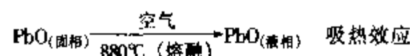
·$PbCO_3$ 的热分解反应可能按如下若干阶段进行：



$$2PbCO_3 \xrightarrow[(228\sim325)℃]{空气} PbO\cdot PbCO_3 + CO_2\uparrow \quad 吸热效应$$







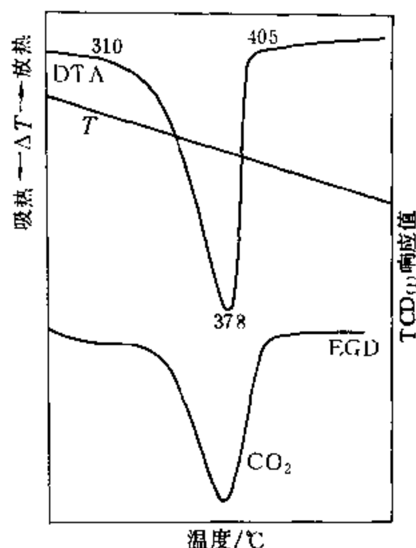


图 13-79 $MnCO_3$（CP 级）的 DTA-QEGD 曲线（一）[15]

DTA：±100 μV；10℃·min⁻¹；Ar，20 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 7.28 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 100 mA；池温 115℃

曲线解析：

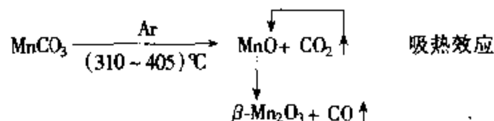
·DTA 曲线上吸热峰（378℃）为 $MnCO_3$ 热分解反应的吸热效应。

·EGD 曲线上的峰面积为逸出气中含 CO_2 的响应值。

·QEGD 法：按 EGD-CO_2 标定线[1]查得含 CO_2 量为 2.38 mg（CO_2 含量 32.69%）。

·残物：深咖啡色粉末，收率 64.29%。

·$MnCO_3$ 的热分解最终产物的形式是不固定的（受实验条件的影响），分解过程并不遵守化学计量关系，反应式可用下式表示：



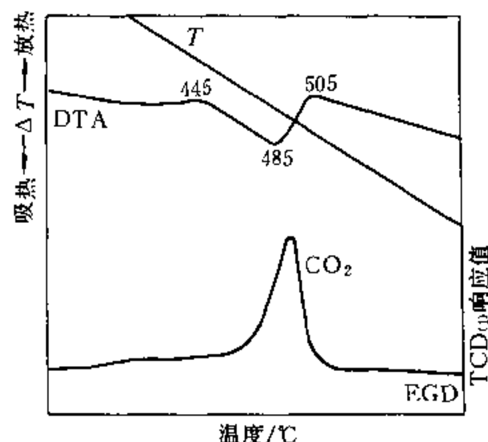


图 13-80 $MnCO_3$（CP 级）的 DTA-QEGD 曲线（二）[15]

DTA：±100 μV；20℃·min⁻¹；空气，20 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 3.51 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 100 mA；池温 115℃

曲线解析：

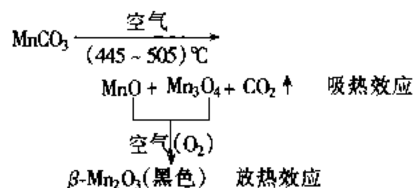
·DTA 曲线上吸热峰（485℃）为 $MnCO_3$ 热分解反应的吸热效应。

·EGD 曲线上的峰面积为逸出气中含 CO_2 的响应值。

·QEGD 法：按 EGD-CO_2 标定线[1]查得含 CO_2 量为 1.09 mg（CO_2 含量 31.05%）。

·残物：棕黑色粉末，收率 68.95%。

·$MnCO_3$ 的热氧化分解最终产物的形式是不固定的（受实验条件的影响），分解过程并不遵循化学计量关系，反应式可用下式表示：



·改变实验条件，增加试样量和空气流量，可测出放热效应（见图 13-81）。

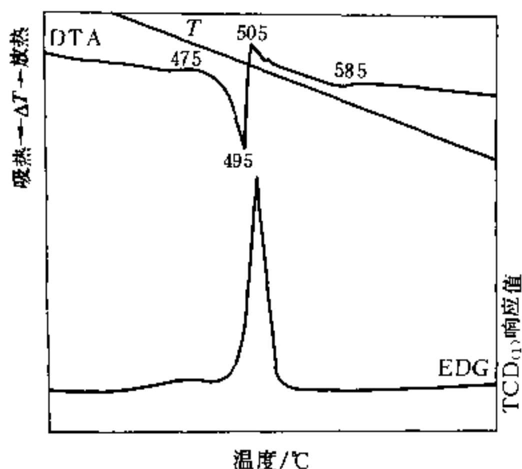


图 13-81 $MnCO_3$（CP 级）的 DTA-EGD 曲线（三）[15]

DTA：±100 μV；20℃·min⁻¹；空气，30 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 12.51 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 80℃

曲线解析：

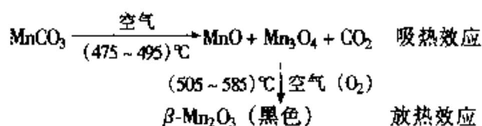
·DTA 曲线上先出现一个吸热峰（495℃），紧接着出现一个放热峰（505℃）。

·在 EGD 曲线上出现一个与吸热峰相对应的向上峰形（含 CO_2）。

·残物：棕黑色粉末，收率 67.05%。

·吸热峰为热分解反应所贡献，放热峰为热分解产物进一步氧化放热所致。

·分解过程并不遵循化学计量关系，反应式可用下式表示：



$$MnCO_3 \xrightarrow[(475\sim495)℃]{空气} MnO + Mn_3O_4 + CO_2 \quad 吸热效应$$

$$\downarrow (505\sim585)℃ \; 空气\ (O_2)$$

$$\beta\text{-}Mn_2O_3\ (黑色) \quad 放热效应$$

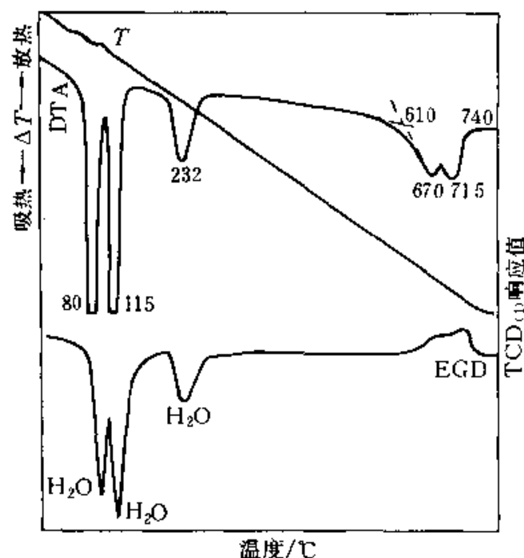


图 13-82 $CuSO_4·5H_2O$（CP 级）的 DTA-EGD 曲线[1,2]

DTA：±100 μV；20℃·min⁻¹；N_2，40 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 3.42 mg

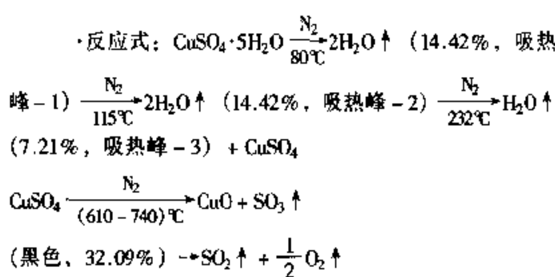
EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 130 mA；池温 50℃

曲线解析：

·DTA 曲线上出现 3 个吸热峰（80、115 和 232℃）和 1 个带肩吸热峰（670、715℃）。

·EGD 曲线跟踪 DTA 曲线演变，出现与 DTA 曲线相对应的 3 个向下的峰形（含 H_2O）和 1 个向上的带肩峰形（含 SO_3、SO_2）。

·残物：黑色粉末（CuO），收率 31.58%（计算值 32.09%）。



·反应式：$CuSO_4·5H_2O \xrightarrow[80℃]{N_2} 2H_2O\uparrow$（14.42%，吸热峰-1）$\xrightarrow[115℃]{N_2} 2H_2O\uparrow$（14.42%，吸热峰-2）$\xrightarrow[232℃]{N_2} H_2O\uparrow$（7.21%，吸热峰-3）+ $CuSO_4$

$$CuSO_4 \xrightarrow[(610-740)℃]{N_2} CuO + SO_3\uparrow$$

（黑色、32.09%）$\rightarrow SO_2\uparrow + \frac{1}{2}O_2\uparrow$

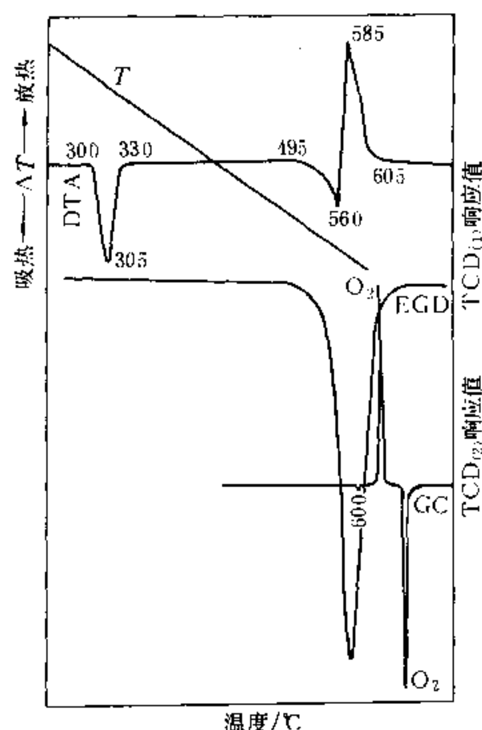


图 13-83 $KClO_4$（CP 级）的 DTA-EGD-GC 曲线[15]

DTA：±250 μV；20℃·min^{-1}；Ar，30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 9.25 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 95 mA；池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 110 mA；池温 110℃；采样管 1 ml；串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；载气 空气，25 ml·min^{-1}

曲线解析：

·DTA 曲线上共出现 2 个吸热峰（305、560℃）和 1 个放热峰（585℃）。

·EGD 曲线表明：前 2 个吸热峰为物理过程；放热峰与 EGD 曲线上的峰形相对应为化学反应。

·在 GC 谱图（600℃）上，检出 O_2 峰。

·反应式：$KClO_4 \xrightarrow[(300\sim330)℃]{Ar}$ 晶相转变（斜方晶体→立方晶体，吸热峰－1）$\xrightarrow[(495\sim560)℃]{Ar}$ 熔融过程（伴随分解反应，吸热峰－2）$\xrightarrow[(585\sim605)℃]{Ar} KCl + 2O_2\uparrow$（分解反应，放热峰）

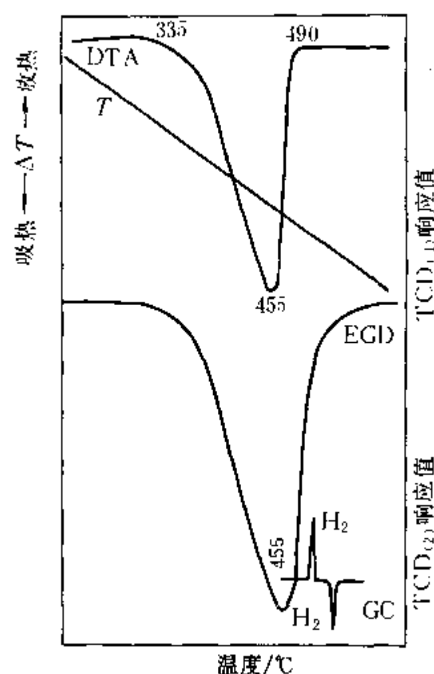


图 13-84 CaH_2（CP 级）的 DTA-EGD-GC 曲线[15]

DTA：±250 μV；20℃·min^{-1}；Ar，30 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 10.29 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 95 mA；池温 100℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 140 mA；池温 110℃；采样管 1 ml；串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛

曲线解析：

·EGD 曲线上的向下峰形与 DTA 曲线上的吸热峰（455℃）相对应。

·在 GC 谱图（455℃）上检出 H_2 峰。

·残物：灰白色粉末（CaH_2 在热分解过程中有挥发物逸出），收率 92.2%（计算值 95%）。

·反应式：$CaH_2 \xrightarrow[(335\sim490)℃]{空气} Ca + H_2\uparrow$ 吸热效应

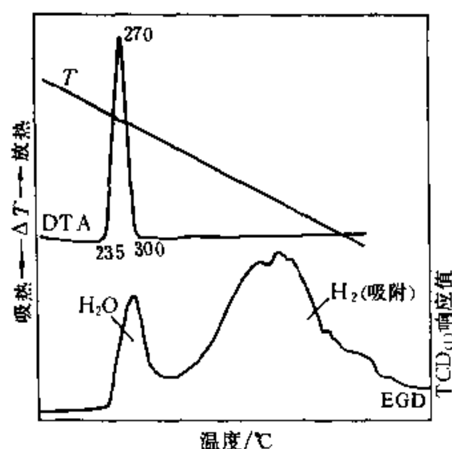


图 13-85 CuO（AR级）的 DTA-EGD 曲线[15]

DTA：±100 μV；20℃·min⁻¹；H_2，20 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 3.64 mg

EGD/TCD(1)：桥流 100 mA；池温 115℃

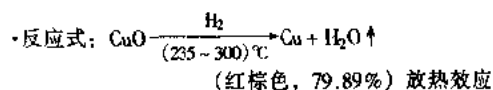
曲线解析：

·在 EGD 曲线上出现一个与放热峰（270℃）相对应的向上峰（因在 H_2 气流下逸出气中含有 H_2O）。

·放热峰后的 DTA 曲线呈现为稍有波动的峰形向前延伸状，在此温度区间的 EGD 曲线上出现一个宽大的向上峰形。

·上述宽大的 EGD 峰形是由于 CuO 被还原为金属 Cu——具有高活性的比表面，随着温升而吸附了 H_2 所致。

·残物：由黑色变为红棕色（金属 Cu），收率 80.77%。



·反应式：$CuO \xrightarrow[(235\sim300)℃]{H_2} Cu + H_2O\uparrow$

（红棕色，79.89%）放热效应

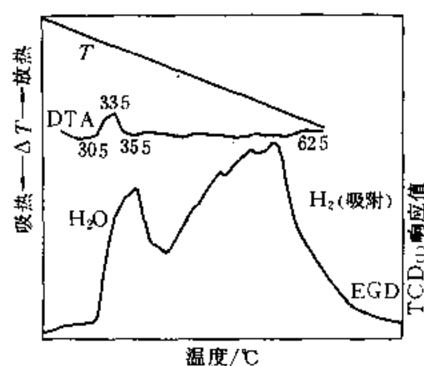


图 13-86 NiO（CP级）的 DTA-EGD 曲线[15]

DTA：±50 μV；20℃·min⁻¹；H_2，20 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 5.87 mg

EGD/TCD(1)：桥流 100 mA；池温 115℃

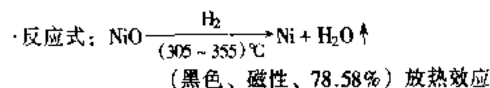
曲线解析：

·在 EGD 曲线上出现一个与放热峰（335℃）相对应的向上峰（因在 H_2 气流下，逸出气中含有 H_2O）。

·放热峰后的 DTA 曲线呈现为稍有波动的峰形向前延伸形状，在此温度区间的 EGD 曲线上出现一个宽大向上的峰形。

·上述宽大的 EGD 峰形是由于 NiO 被还原为金属 Ni——具有高活性的比表面，随着温升而吸附了 H_2 所致。

·残物：由灰绿色变为灰黑色、具有磁性（Ni），收率 78.54%。



·反应式：$NiO \xrightarrow[(305\sim355)℃]{H_2} Ni + H_2O\uparrow$

（黑色、磁性、78.58%）放热效应

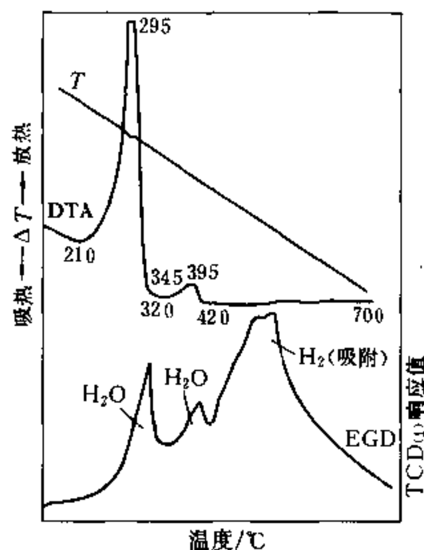


图 13-87 MnO_2（AR 级）的 DTA-EGD 曲线[15]

DTA：±50 μV；20℃·min⁻¹；H_2，20 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 7.14 mg

EGD/TCD(1)：桥流 100 mA；池温 115℃

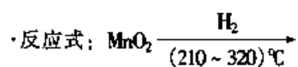
曲线解析：

·在 EGD 曲线上出现 2 个与放热峰（295℃，395℃）相对应的向上峰（因在 H_2 气流下逸出气中含有 H_2O）。

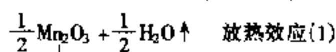
·放热峰后的 DTA 曲线为稍有波动的峰形，在此温度区间的 EGD 曲线上出现一个宽大的向上峰形。

·上述宽大的 EGD 峰形是由于 MnO_2 被还原为 MnO——具有高活性的比表面，随着温升而吸附了氢所致。

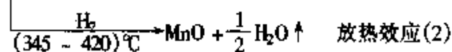
·残物：Mn_2O_3、MnO，收率 78.85%。



·反应式：$MnO_2 \xrightarrow[(210\sim320)℃]{H_2}$



$\frac{1}{2}Mn_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O\uparrow$ 放热效应(1)



$\xrightarrow[(345\sim420)℃]{H_2} MnO + \frac{1}{2}H_2O\uparrow$ 放热效应(2)

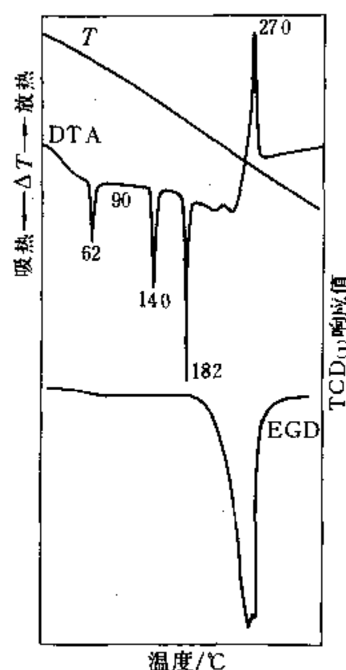


图 13-88 NH_4NO_3(CP 级)的 DTA-EGD 曲线[1,2]

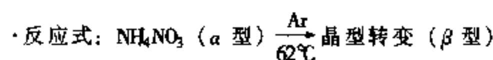
DTA：±100 μV；10℃·min⁻¹；Ar，50 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 4.5 mg

EGD/TCD(1)：桥流 100 mA；池温 120℃；衰减 1/4

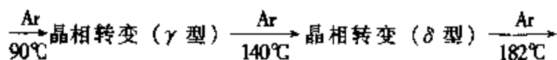
曲线解析：

·EGD 曲线表明：DTA 曲线之前 4 个吸热峰（62、90、140、182℃）为物理过程；放热峰（270℃）为 NH_4NO_3 的热分解过程。

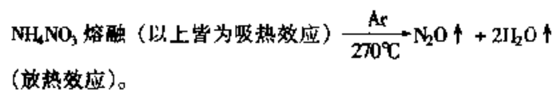
·前 3 个吸热峰皆是多晶型转变，第 4 个吸热峰为 NH_4NO_3 的熔融过程。



·反应式：NH_4NO_3（α 型）$\xrightarrow[62℃]{Ar}$ 晶型转变（β 型）



$\xrightarrow[90℃]{Ar}$ 晶相转变（γ 型）$\xrightarrow[140℃]{Ar}$ 晶相转变（δ 型）$\xrightarrow[182℃]{Ar}$



NH_4NO_3 熔融（以上皆为吸热效应）$\xrightarrow[270℃]{Ar} N_2O\uparrow + 2H_2O\uparrow$（放热效应）。

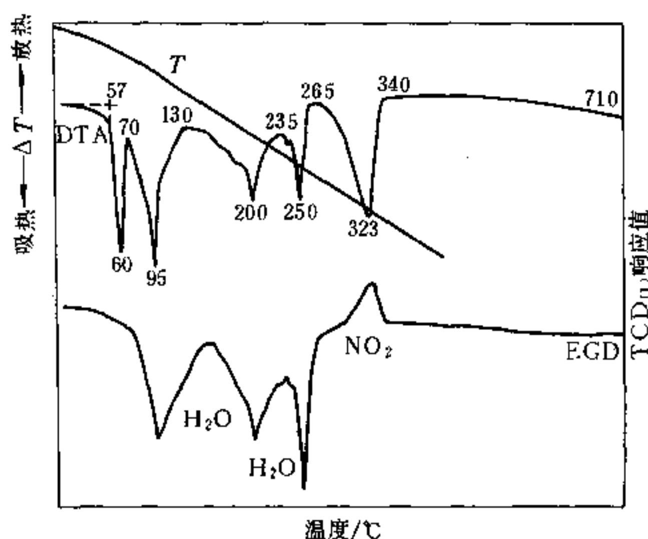


图 13-89 $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$(C.P 级)的 DTA-EGD 曲线[15]

DTA：±100 μV；10℃·min^{-1}；空气，40 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 3.34 mg❶

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 50℃

曲线解析：

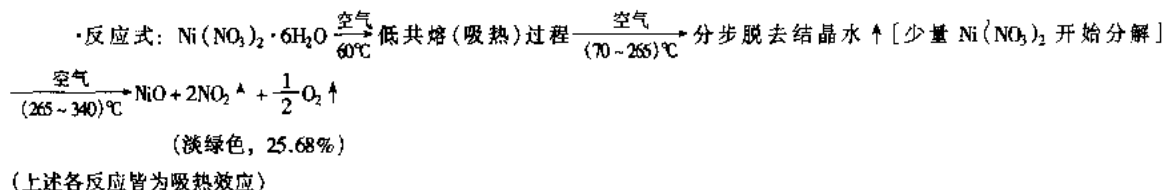
·EGD 曲线跟踪 DTA 曲线演变，并用 pH 试纸追踪尾气鉴定。

·EGD 曲线表明 60℃的吸热峰为低共熔过程。

·吸热峰（95℃，200℃和 250℃）分别为分步脱去结晶水，但 200℃吸热峰开始已发现 pH 试纸有明显反应（逸出气含有 $NO_2\uparrow$）。

·最后一个吸热峰（323℃）主要为 Ni（NO_3）$_2$ 的热分解反应，由于逸出气中含有大量 NO_2 气而使 EGD 曲线迅速向上出峰。

·残物：由绿色变为淡绿色（NiO），收率 25.25%。



·反应式：$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O \xrightarrow[60℃]{空气}$ 低共熔（吸热）过程 $\xrightarrow[(70\sim265)℃]{空气}$ 分步脱去结晶水 ↑［少量 $Ni(NO_3)_2$ 开始分解］

$\xrightarrow[(265\sim340)℃]{空气} NiO + 2NO_2\uparrow + \frac{1}{2}O_2\uparrow$

（淡绿色，25.68%）

（上述各反应皆为吸热效应）

---

❶ $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 在称量时有吸湿现象。

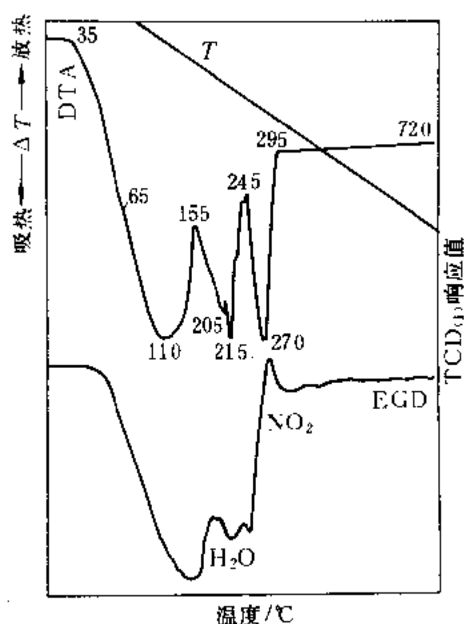


图 13-90 $Co(NO_3)_2·6H_2O$(A.R 级)的 DTA-EGD 曲线[15]

DTA：±100 μV；20℃·min^{-1}；空气，20 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 5.64 mg❶

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 100 mA；池温 115℃

曲线解析：

·EGD 曲线跟踪 DTA 曲线演变，并用 pH 试纸追踪尾气鉴定。

·带肩吸热峰（65、110℃）为脱去吸附水和部分结晶水的过程。

·吸热峰（205℃、215℃）为分步脱去结晶水，其间已发现 pH 试纸有显色反应（逸出气含有 NO_2 气）。

·吸热峰（270℃）为 Ni（NO_3)$_2$ 的热分解反应，由于逸出气中含有大量 NO_2，致使 EGD 曲线迅速向上出峰。

·残物：由玫瑰红变为黑色粉末（Co_3O_4），收率 22.88%。

·反应式：$Co(NO_3)_2·6H_2O \xrightarrow[(65\sim155)℃]{空气}$ 部分结晶水↑ $\xrightarrow[(155\sim245)℃]{空气}$ 分步脱去结晶水↑(少量 $Co(NO_3)_2$ 开始分解) $\xrightarrow[(245\sim295)℃]{空气} Co_3O_4 + NO_2↑ + O_2↑$

(黑色，27.08%)

(以上各反应皆为吸热效应)

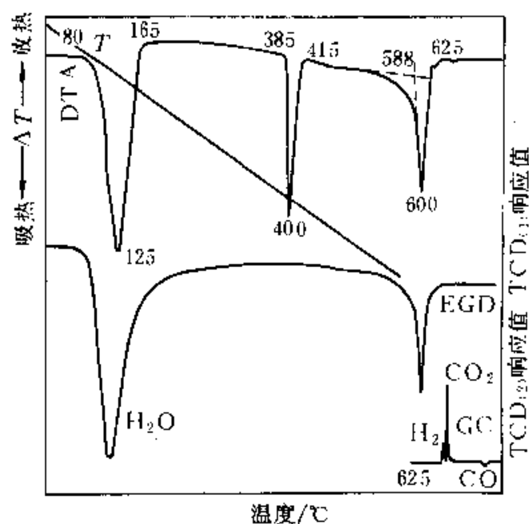


图 13-91 $K_2C_2O_4·H_2O$(C.P 级)的 DTA-EGD-GC 曲线[15]

DTA：±250 μV；20℃·min^{-1}；Ar，20 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 7.14 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 100 mA；池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 140 mA；池温 110℃；色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；载气 Ar，40 ml·min^{-1}；采样管 3 ml

曲线解析：

·在 EGD 曲线上前后有 2 个峰形与 DTA 曲线上的吸热峰（125℃，600℃）相对应，前者为脱去结晶水，后者为热分解反应。

·EGD 曲线表明：吸热峰（400℃）为晶相转变过程。

·在 GC 谱图上 625℃处检出 $H_2$❷、CO_2 和 CO。

·残物：白色粉末，收率 76.89%。

·反应式：$K_2C_2O_4·H_2O \xrightarrow[(80\sim165)℃]{Ar} H_2O↑ \xrightarrow[(385\sim415)℃]{Ar}$ 晶相转变 $\xrightarrow[(588\sim625)℃]{Ar}$ $K_2CO_3 + CO↑$(以上皆为吸热效应)

$\xrightarrow{H_2O} CO_2 + H_2↑$

---

❶ Co（NO_3)$_2$·$6H_2O$ 在称量时有吸湿现象。

❷ GC 谱图上检出 H_2 的机理：可能是与 K_2CO_3 中尚有少量的网状结构的分子水和新生的 CO 逸出气发生反应有关。

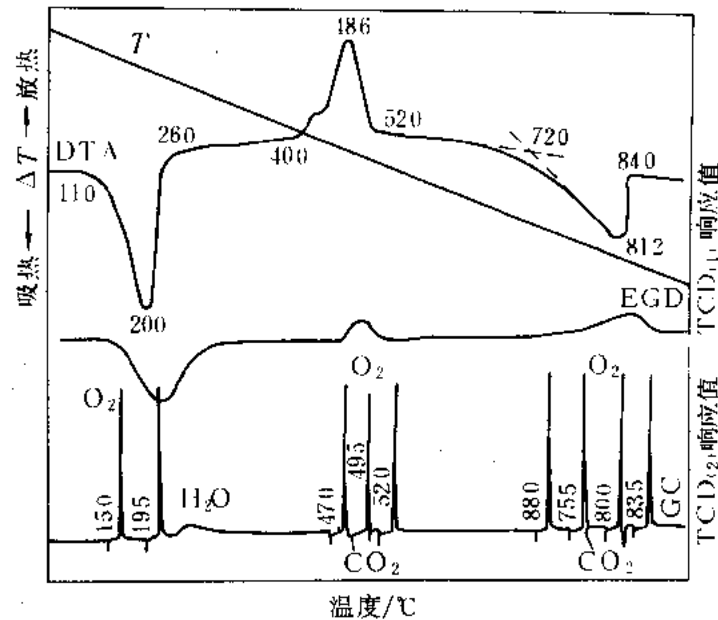


图 13-92　$CaC_2O_4 \cdot H_2O$（C.P 级）的 DTA-EGD-GC 曲线[15]

DTA：±250 μV；20℃·min^{-1}；空气，20 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 14.0 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 120 mA；池温 120℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 120 mA；池温 120℃；色谱柱 401 有机载体；采样管 3 ml；载气 N_2，20 ml·min^{-1}

曲线解析：

- 在 EGD 曲线上出现 3 个峰形分别与 DTA 曲线上的吸热峰（200℃）、放热峰（486℃）和吸热峰（812℃）相对应。
- 在 GC 谱图上 195℃处检出 H_2O 峰；470、495℃处检出 CO_2，并 O_2 峰下降；755、800℃处检出 CO_2。
- 残物：白色粉末（CaO），收率 38.78%，（计算值 38.33%）。
- 反应式：$CaC_2O_4 \cdot H_2O \xrightarrow[(110\sim260)℃]{\text{空气}} CaC_2O_4 + H_2O\uparrow$　吸热效应

$$CaC_2O_4 \xrightarrow[(400\sim520)℃]{\text{空气}} CaCO_3 + CO\uparrow \xrightarrow{\text{空气}(O_2)} CO_2\uparrow \quad \text{放热效应}$$

$$CaCO_3 \xrightarrow[(720\sim840)℃]{\text{空气}} CaO + CO_2\uparrow \quad \text{吸热效应}$$

图 13-93 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$（CP 级）的 DTA-EGD-GC 曲线（一）[3,4]

DTA：±250 μV；20℃·min⁻¹；空气，20 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 3.26 mg（粉末状）

EGD/TCD(1)：桥流 100 mA；池温 70℃

GC/TCD(2)：桥流 140 mA；池温 60℃；采样管 1 ml；串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；载气 Ar，20 ml·min⁻¹

曲线解析：

·DTA 曲线上出现 1 个吸热峰（243℃）和 1 个尖锐的放热峰（387℃）。

·EGD 曲线上出现 1 个向下的峰形（含 H_2O）和 1 个向上的峰形（含 CO_2）分别与 DTA 曲线上吸热峰和放热峰相对应。

·在 GC 谱图（385℃）上检出 CO_2（N_2 来自空气）。

·残物：由淡绿色变为灰褐色的粉末（无磁性），收率 39.57%。

·反应式：$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow[243℃]{空气} NiC_2O_4 + 2H_2O\uparrow$ 吸热效应

$NiC_2O_4 \xrightarrow[387℃]{空气} NiO + CO_2\uparrow + CO\uparrow \xrightarrow{空气(O_2)} CO_2\uparrow$ 放热效应

（灰褐色，无磁性，计算值 40.87%）

图 13-94 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$（CP 级）的 DTA-EGD-GC 曲线（二）[3,4]

DTA：±100 μV；20℃·min⁻¹；N_2，20 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 11.34 mg（颗粒状）

EGD/TCD(1)：桥流 100 mA；池温 70℃

GC/TCD(2)：桥流 140 mA；池温 60℃；采样管 1 ml；串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；载气 Ar，20 ml·min⁻¹

曲线解析：

·DTA 曲线上出现 2 个吸热峰（265、390℃）。

·EGD 曲线上出现 1 个向下的峰形（含 H_2O）和 1 个向上的峰形（含 CO_2）与 DTA 曲线上 2 个吸热峰相对应。

·在 GC 谱图（390℃）上检出 CO_2（N_2 来自环境气）。

·残物：由淡绿色变为黑色，具有磁性，颗粒状，收率 32.98%。

·反应式：$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow[265℃]{N_2} NiC_2O_4 + 2H_2O\uparrow$ 吸热效应

$N_2C_2O_4 \xrightarrow[390℃]{N_2} NiO + CO$❶ $+ CO_2\uparrow$ 吸热效应

→Ni（黑色、磁性，计算值 32.19%）

❶ 颗粒状 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 在热解过程中逸出的 CO 难于从内层扩散出去，而易与 NiO 反应生成 Ni。

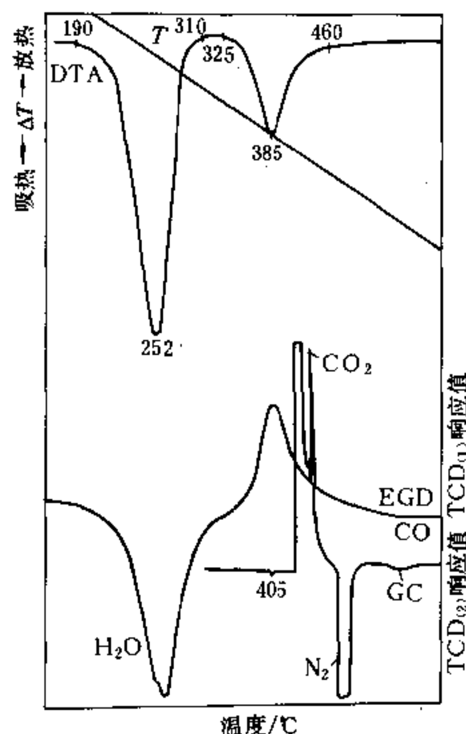


图 13-95 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$（CP级）的 DTA-EGD-GC 曲线（三）[15]

DTA：±100 μV；20℃·min^{-1}；N_2，20 ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 6.19 mg（粉末状）

EGD/TCD(1)：桥流 100 mA；池温 70℃

GC/TCD(2)：桥流 140 mA；池温 60℃；采样管 1 ml；串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；载气 Ar，20 ml·min^{-1}

曲线解析：

·DTA 曲线上出现 2 个吸热峰（252、385℃）。

·EGD 曲线上出现 1 个向下的峰形（含 H_2O）和 1 个向上的峰形（含 CO_2、CO）与 DTA 曲线上 2 个吸热峰相对应。

·在 GC 谱图（405℃）上检出大量 CO_2 和少量 CO（N_2 来自环境气）。

·残物：由淡绿色变为深褐色，部分为有磁性的粉末（NiO、Ni），收率 36.63%。

·反应式：$NiC_2O_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow[(190\sim310)℃]{N_2} NiC_2O_4 + 2H_2O\uparrow$　吸热效应

$$NiC_2O_4 \xrightarrow[(325\sim460)℃]{N_2} NiO + CO^{●}\uparrow + CO_2\uparrow \quad 吸热效应$$

（NiO + CO → $Ni + CO_2\uparrow$）

● 粉末状 $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 在热分解过程中逸出的 CO，易于从 NiO 表面扩散出去，而影响了新生的 CO 与 NiO 之间的还原反应。

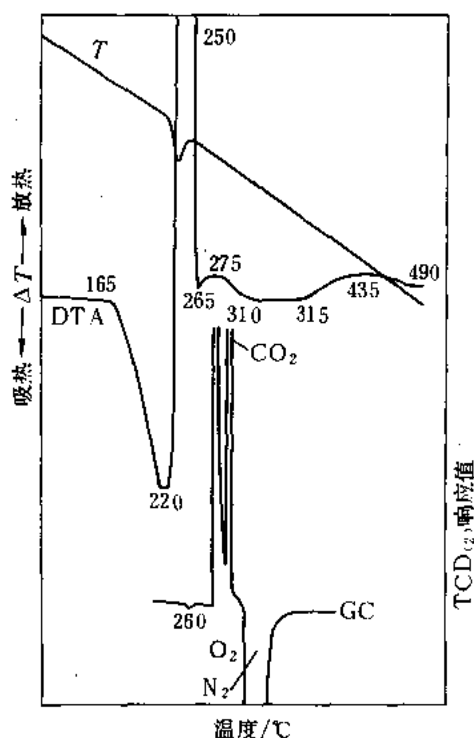


图 13-96　$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$（C.P级）的 DTA-GC 曲线[15]

DTA：±100 μV（400℃改为±50μV）；20℃·min⁻¹；参比物空坩埚；试样量 7.80 mg；空气，50 ml·min⁻¹

GC/TCD(2)：桥流 140 mA；池温 60℃；采样管 3 ml；串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；载气 Ar，20ml·min⁻¹

曲线解析：

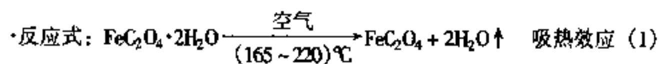
·吸热峰（220℃）为脱去结晶水；强放热峰（250℃）为 FeC_2O_4 的热分解放热反应。

·在 GC 谱图的 260℃处检出尖锐的 CO_2 峰而与强放热峰（250℃）相对应。

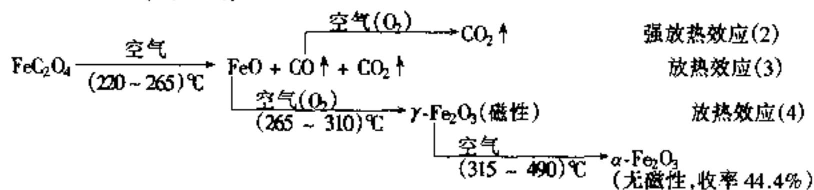
·放热峰（275℃）为 $FeO \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3$ 的氧化放热过程。

·放热峰（435℃）为 $\gamma\text{-}Fe_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3$ 的晶相转变过程。

·残物：由黄色变为咖啡色的粉末，收率 45.9%。



·反应式：$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow[(165\sim220)℃]{\text{空气}} FeC_2O_4 + 2H_2O\uparrow$　吸热效应（1）



$FeC_2O_4 \xrightarrow[(220\sim265)℃]{\text{空气}} FeO + CO\uparrow + CO_2\uparrow$　放热效应(3)

$CO \xrightarrow{\text{空气}(O_2)} CO_2\uparrow$　强放热效应(2)

$FeO \xrightarrow[(265\sim310)℃]{\text{空气}(O_2)} \gamma\text{-}Fe_2O_3$(磁性)　放热效应(4)

$\gamma\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow[(315\sim490)℃]{\text{空气}} \alpha\text{-}Fe_2O_3$（无磁性，收率 44.4%）

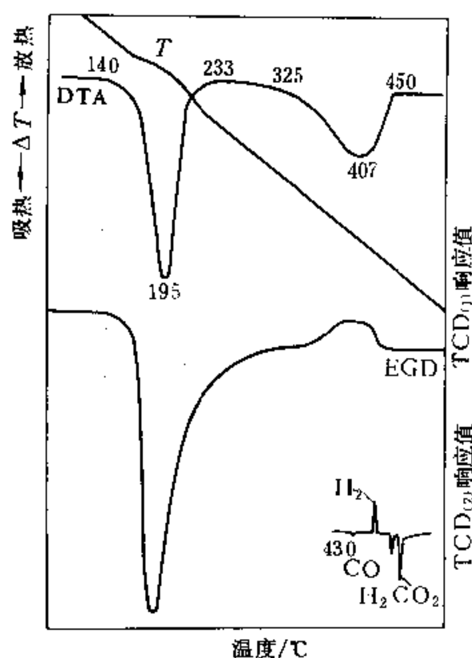


图 13-97 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$（C.P级）的 DTA-EGD-GC 曲线[15]

DTA：±250 μV；20℃·min⁻¹；N_2，15 ml·min⁻¹；参比物 空坩埚；试样量 6.31 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 100 mA；池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 160 mA；池温 110℃；色谱柱 401 有机载体；采样管 3 ml；载气 N_2，40 ml·min⁻¹

曲线解析：

- 在 EGD 曲线上出现 2 个与吸热峰（195℃，407℃）相对应峰形。
- 吸热峰（195℃）为脱去结晶水。
- GC 谱图上 430℃处检出 H_2 ●、CO、CO_2。
- 残物：由黄色变为棕色的磁性粉末，收率 43.90%。
- 反应式：$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow[(140\sim233)℃]{N_2} FeC_2O_4 + 2H_2O\uparrow$ （1）吸热效应

$FeC_2O_4 \xrightarrow[(325\sim450)℃]{N_2} FeO + CO\uparrow + CO_2\uparrow$ （2）吸热效应

FeO 歧化 → $Fe_3O_4 + Fe$ （3）吸热效应

$FeO \xrightarrow{H_2O}$ ● $\uparrow H_2 + Fe_3O_4$（4）

（棕色、磁性，39.95%）

● 经 IR 鉴定：无水 FeC_2O_4 中尚含有少量的网状结构的分子水，按（4）式进行反应而产生 $H_2\uparrow$。

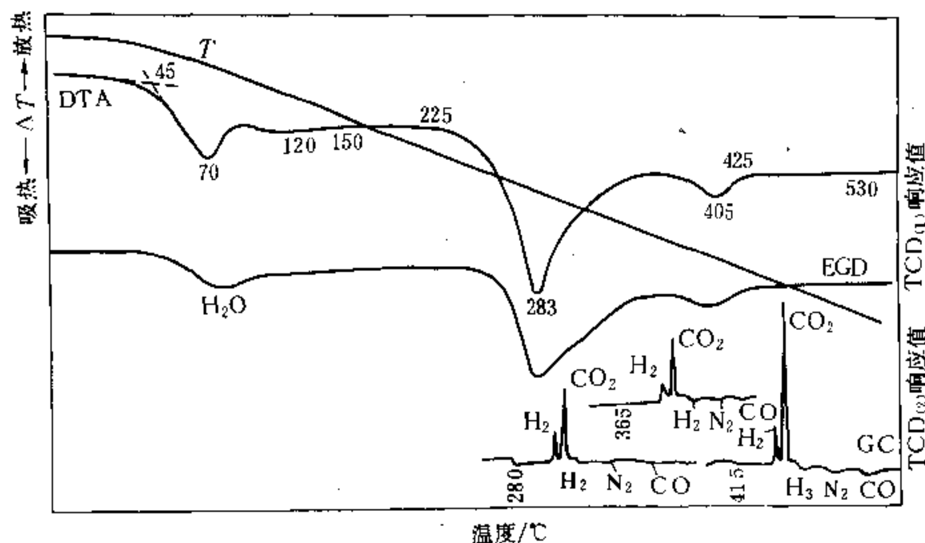


图 13-98 $(NH_4)_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ 的 DTA-EGD-GC 曲线[15]

DTA：±250 μV；10℃·min⁻¹；Ar，20 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 8.36 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 100 mA；池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 160 mA；池温 110℃；载气 Ar，40 ml·min⁻¹；串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；采样管 3 ml

试样来源：中国科学院上海市有机化学研究所

曲线解析：

·在 EGD 曲线上有 3 个峰与 DTA 曲线上 4 个吸热峰（70、120、283、405℃）相对应。

·GC 谱图上 280、365 和 415℃处皆检出 H_2、CO_2、N_2 和 CO 峰。

·吸热峰 70、120℃为脱去吸附水和结晶水；吸热峰 283，405℃为 $(NH_4)_3Cr(C_2O_4)_3$ 的热分解反应（用 pH 试纸追踪尾气鉴定，发现逸出气中有 NH_3↑）。

·残物：为黑色（Cr_2O_3），收率 19.9%。

·反应式：$(NH_4)_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O \xrightarroww[(45\sim150)℃]{Ar} (NH_4)_3Cr(C_2O_4)_3 + 3H_2O\uparrow$ 吸热效应

$(NH_4)_3Cr(C_2O_4)_3 \xrightarrow[(225\sim425)℃]{Ar} Cr_2O_3 + H_2、CO、CO_2、N_2、NH_3\uparrow$ 吸热效应

（黑色，17.92%）

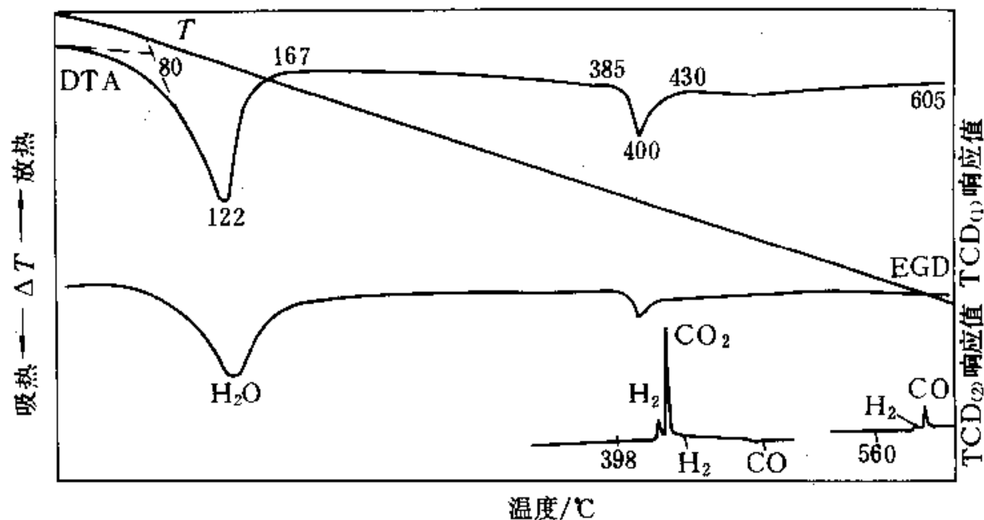


图 13-99 $CeCr(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$ 的 DTA-EGD-GC 曲线[15]

DTA：±100 μV；10℃·min⁻¹；Ar，20 ml·min⁻¹；参比物 α-Al_2O_3；试样量 4.82 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 100 mA；池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 160 mA；池温 110℃；载气 Ar，40 ml·min⁻¹；串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；采样管 3 ml

试样来源：中国科学院上海有机化学研究所

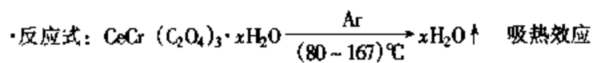
曲线解析：

·在 EGD 曲线上有 2 个峰与 DTA 曲线上 2 个吸热峰（122、400℃）相对应。

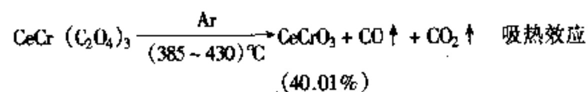
·GC 谱图上 398℃处检出 H_2、CO_2 和 CO 峰；560℃处检出 H_2 和 CO_2 峰，产生 H_2 的机理不详。

·122℃吸热峰为脱去结晶水；400℃吸热峰为 CeCr（C_2O_4）$_3$ 的热分解反应。

·残物收率：45.44%（$CeCrO_3$）。

·反应式：

$$CeCr(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O \xrightarrow[(80\sim167)℃]{Ar} xH_2O\uparrow \quad 吸热效应$$



$$CeCr(C_2O_4)_3 \xrightarrow[(385\sim430)℃]{Ar} \underset{(40.01\%)}{CeCrO_3} + CO\uparrow + CO_2\uparrow \quad 吸热效应$$

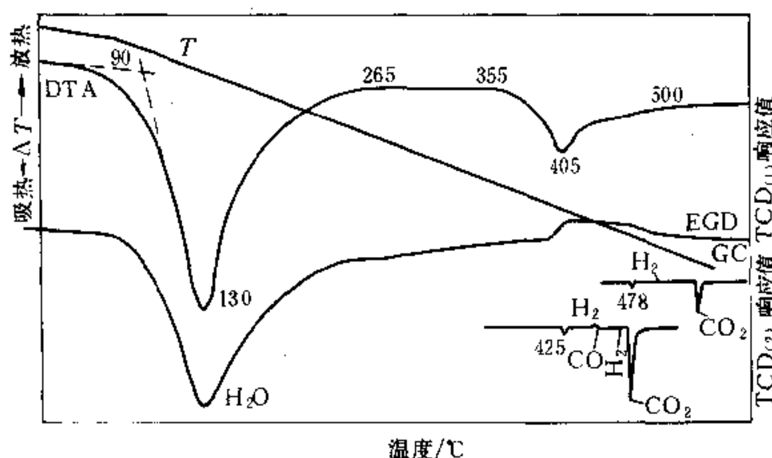


图 13-100 La、Cr(C_2O_4)$_3$·4H_2O 的 DTA-EGD-GC 曲线[15]

DTA：±100 μV；10℃·min^{-1}；N_2，15ml·min^{-1}；参比物 α-Al_2O_3；试样量 18.48 mg

EGD/$TCD_{(1)}$：桥流 100 mA；池温 110℃

GC/$TCD_{(2)}$：桥流 160 mA；池温 110℃；载气 N_2，40 ml·min^{-1}；串联色谱柱 401 有机载体/5A 分子筛；采样管 3 ml

试样来源：中国科学院上海有机化学研究所

曲线解析：

·在 EGD 曲线上有 2 个峰形与 DTA 曲线上 2 个吸热峰（130，405℃）相对应。

·GC 谱图上 425、478℃处皆检出微量 H_2、CO 和较高的 CO_2 峰，产生 H_2 的机理不详。

·吸热峰（130℃）为脱去结晶水，吸热峰（405℃）为 LaCr（C_2O_4）$_3$ 的热分解反应。

·残物：由暗绿色变为棕黑色（$LaCrO_3$），收率 43.45%。

·反应式：$LaCr(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O \xrightarrow[(90\sim265)℃]{N_2} LaCr(C_2O_4)_3 + 4H_2O\uparrow$　吸热反应

$$LaCr(C_2O_4)_3 \xrightarrow[(355\sim500)℃]{N_2} LaCrO_3 + CO\uparrow + CO_2\uparrow$$　吸热效应

参 考 文 献

1 蔡根才．华东化工学院学报，1981；7：468

2 蔡根才．石油化工，1981；7：468

3 蔡根才．华东化工学院学报，1982；(1)：88

4 蔡根才．分析仪器，1992；4：10

5 蔡根才．华东化工学院学报，1983；(4)：579

6 蔡根才．燃料化学学报，1985；13 (4)：358

7 蔡根才，朱晓岭．华东化工学院学报，1987；**13** (4)：432

8 蔡根才．华东化工学院学报，1987；**13** (4)：438

9 蔡根才．燃料化学学报，1989；**17** (4)：329

10 蔡根才．试样学报，1989；**9** (4)：330

11 蔡根才．华东化工学院学报，1992；**18** (3)

12 蔡根才．燃料化学学报，1992；**20** (3)：318

13 陈勤妹，任德庆，蔡根才，黄瀛华．全国第一届煤化工学术会议论文摘要集，1991，10：19

14 Wei-Ping Pan（潘伟平），Michele J W，Mohamed AS，Gencai Cai（蔡根才）．Thermochim Acta，1990；**173**：85

15 蔡根才．华东化工学院，未发表资料

16 Earnest CM．Thermochim Acta，1984；**75**：219

17 Paulik J，Paulik F，Arnold M．J Therm Anal，1982；**25**：327

18 Lipatay G ed. Atlas of Thermoanalytical Curves（TG-DTG-DTA Curves Measured Simultaneously）Vol 1～5. Budapest, 1971～1975
19 陈国玺. 试样学报，1981；2：97
20 Morgan D J. Warringlon S B, Wame S J. Thermochim Acta, 1988; 135: 207
21 黄伯龄. 试样差热分析鉴定手册. 北京：科学出版社，1987
22 黄克隆. 试样学报，1979；4：331
23 Todor DN ed. Thermal Analysis of minerals. Tunbridge Wells, kent; Abcus press, 1976
24 Wiedemann H G. Thermochim Acta, 1987; **121**: 479
25 马毅杰. 试样学报，1985；**5**（1）：70
26 Paulik F, Paulik J. The Analyst, 1978; **103**: 417
27 Emmerich W D, Bayrenther K, In: Procceding Fourth ICTA Budapest, Thermal Analysis, 1974; **3**: 1017
28 肖葆娴，李点，中国化学会第四届溶液化学、热力学、热化学、热分析论文报告会，沈阳，1988；8：340
29 Simmons E L, Wendlandt W W. Thermochim Acta, 1971; **3**: 25
30 Pannetier G, Djega-Mariadasson G. Bull Soc Chim, Fr, 1965: 2089
31 Macklen E D J. Inorg Nucl Chem, 1968; **30**: 2689
32 Boyanor B, Khadzhiev D, Vasilev-Plovdiv V. Thermochim Acta, 1985; **93**: 89
33 Nicholson C C. J Inorg Nucl Chem, 1967; **29**: 1599
34 陈镜泓，何子鉴，李基森，蔡根才，中国化学会第二届溶液化学、热力学、热化学、热分析学术论文报告会论文摘要汇编，武汉，1984，439
35 陈镜泓，李传儒编著. 热分析及其应用. 北京：科学出版社，1985：416

附　录

一、标定物质的比热容[1]

（一）标定物质 α-三氧化二铝的比热容

（α-Al_2O_3，摩尔质量：101.9612 g·mol^{-1}）

T/K	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}	T/K	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}	T/K	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}	T/K	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}
10	0.88E-4	250	0.657 6	490	1.033 0	760	1.166 7
20	0.75E-3	260	0.684 5	500	1.040 8	780	1.172 6
30	0.258E-2	270	0.710 1	510	1.048 4	800	1.178 2
40	0.677E-2	280	0.734 2	520	1.055 6	820	1.183 6
50	0.014 6	290	0.757 1	530	1.062 6	840	1.188 7
60	0.027 2	300	0.778 8	540	1.069 2	860	1.193 6
70	0.044 9	310	0.799 4	550	1.075 6	880	1.198 4
80	0.067 6	320	0.818 8	560	1.081 6	900	1.203 0
90	0.095 0	330	0.837 2	570	1.087 5	920	1.207 4
100	0.126 0	340	0.854 8	580	1.093 1	940	1.211 7
110	0.160 2	350	0.871 3	590	1.098 6	960	1.215 8
120	0.196 9	360	0.887 1	600	1.103 8	980	1.219 7
130	0.235 0	370	0.902 0	610	1.108 8	1 000	1.223 7
140	0.274 0	380	0.916 1	620	1.113 6	1 020	1.227 5
150	0.313 3	390	0.929 5	630	1.118 2	1 040	1.231 1
160	0.352 5	400	0.942 3	640	1.122 7	1 060	1.234 7
170	0.391 3	410	0.954 4	650	1.127 0	1 080	1.238 3
180	0.429 1	420	0.966 0	660	1.131 3	1 100	1.241 7
190	0.465 9	430	0.977 0	670	1.135 3	1 120	1.245 0
200	0.501 4	440	0.987 5	680	1.139 2	1 140	1.248 4
210	0.535 5	450	0.997 5	690	1.143 0	1 160	1.251 5
220	0.568 2	460	1.007 0	700	1.146 7	1 180	1.254 6
230	0.599 4	470	1.016 0	720	1.153 7	1 200	1.257 8
240	0.629 2	480	1.024 7	740	1.160 4		

（二）标定物质安息香酸的比热容

（C_6H_5COOH，摩尔质量：122.12 g·mol^{-1}）

T/K	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}	T/K	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}	T/K	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}	T/K	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}
10	0.015 7	70	0.419 5	160	0.710 3	280	1.133 3
15	0.047 9	75	0.438 2	170	0.742 7	290	1.171 2
20	0.090 0	80	0.457 3	180	0.775 4	300	1.209 1
25	0.135 4	85	0.476 0	190	0.808 6	310	1.247 1
30	0.179 4	90	0.492 4	200	0.842 5	320	1.285 2
35	0.221 7	95	0.508 0	210	0.877 0	330	1.323 2
40	0.259 4	100	0.523 5	220	0.912 2	340	1.361 1
45	0.292 9	110	0.554 2	230	0.948 0	350	1.398 9
50	0.323 4	120	0.585 5	240	0.984 4	360	1.437 2
55	0.350 5	130	0.616 3	250	1.021 2	370	1.476 7
60	0.375 6	140	0.647 6	260	1.058 3	380	1.516 9
65	0.398 3	150	0.678 8	270	1.095 7	390	1.556 2

（三）标定物质铜的比热容

（Cu，摩尔质量：63.546 g·mol^{-1}）

T/K	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}	T/K	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}	T/K	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}	T/K	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}
10	8.73E-4	70	0.1709	250	0.3742	650	0.4206
15	2.90E-3	80	0.2022	273.15	0.3797	700	0.4247
20	7.27E-2	90	0.2291	300	0.3848	800	0.4324
25	0.01515	100	0.2519	350	0.3915	900	0.4413
30	0.02664	120	0.2872	400	0.3973	1000	0.4510
35	0.04151	140	0.3127	450	0.4030	1100	0.4639
40	0.05885	160	0.3313	500	0.4077	1200	0.4804
50	0.09684	180	0.3453	550	0.4125	1250	0.4897
60	0.1353	200	0.3561	600	0.4167		

（四）标定物质水的比热容

（H_2O，摩尔质量：18.0153 g·mol^{-1}）

θ/℃	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}	θ/℃	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}	θ/℃	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}	θ/℃	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}
0	4.2174	30	4.1782	55	4.1821	80	4.1961
5	4.2019	35	4.1779	60	4.1841	85	4.2002
10	4.1919	40	4.1783	65	4.1865	90	4.2048
15	4.1855	45	4.1792	70	4.1893	95	4.2100
20	4.1816	50	4.1804	75	4.1925	100	4.2156
25	4.1793						

（五）标定物质氯化钾的比热容

（KCl，摩尔质量：74.551 g·mol^{-1}）

T/K	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}	T/K	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}	T/K	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}	T/K	c_p° /J·K^{-1}·g^{-1}
10	0.0074	130	0.5839	250	0.6685	360	0.7052
20	0.0400	140	0.5970	260	0.6724	370	0.7079
30	0.1131	150	0.6082	270	0.6761	380	0.7106
40	0.1982	160	0.6178	280	0.6797	390	0.7132
50	0.2800	170	0.6261	290	0.6832	400	0.7158
60	0.3516	180	0.6334	300	0.6867	450	0.7274
70	0.4108	190	0.6401	310	0.6900	500	0.7374
80	0.4583	200	0.6461	320	0.6932	550	0.7461
90	0.4958	210	0.6517	330	0.6963	600	0.7538
100	0.5254	220	0.6568	340	0.6994	650	0.7609
110	0.5490	230	0.6605	350	0.7023	700	0.7675
120	0.5681	240	0.6646				

二、固体元素的热导率①

(λ/W·m^{-1}·K^{-1})

元素 \ T/K	300	1000
铝 (Aluminum)	237	93.0 (L)
锑 (Antimony)	24.3	27.0 (L)
砷 (Arsenic)	35.6	—
钡 (Barium)	(18.4)	—
铍 (Beryllium)	200	88.7
铋 (Bismuth)	7.86	(16.8) (L)
硼 (Boron)	27.6	(6.29)
镉 (Cadmium)	96.8	—
钙 (Calcium)	(200)	—
碳 (无定型) (Carbon)	1.43	2.46
金刚石Ⅰ型 (diamond)	900	—
石墨 (ATJ-Graphite-11)	98	49
石墨 (ATJ-Graphite-⊥)	129	64
热解石墨 (Pyrolytic-11)	2000	500
热解石墨 (Pyrolytic-⊥)	9.5	2.5
铈 (Cerium)	11.4	—
铯 (Cesium)	35.9 (S)	17.5
铬 (Chromium)	90.3	65.3
钴 (Cobalt)	99.2	—
铜 (Copper)	398	357
镝 (Dysprosium)	10.7	—
铒 (Erbium)	14.3	—
钆 (Gadolinium)	9.28	—
镓 (Gallium-11)	40.6 (S) 27.8 (L)	—
锗 (Germanium)	59.9	17.4
金 (Gold)	315	(278)
铪 (Hafnium)	23.0	20.7
钬 (Holmium)	13.0	—
铟 (Indium)	81.7 (S)	(52.4) (L)
碘 (Iodine)	0.449 (S)	—
铱 (Iridium)	147	—
铁 (Iron)	80.3	32.6
镧 (Lanthanum)	13.5	—
铅 (Lead)	35.2	21.5
锂 (Lithium)	76.8	—
镥 (Lutetium)	16.2	—
镁 (Magnisium)	156	(84) (L)
锰 (Manganese)	7.82	—
汞 (Mercury)	8.34 (L)	(11.7)
钼 (Molybdenum)	138	112

元素 \ T/K	300	1000
钕 (Neodymium)	16.5	—
镎 (Neptunium)	6.3	—
镍 (Nickel)	90.5	71.8
铌 (Niobium)	(53.7)	64.4
锇 (Osmium)	(87.6)	—
钯 (Palladium)	75.5	—
磷 (Phosphorus)	12.1	—
铂 (Platinum)	71.4	78.6
钚 (Plutanium)	6.74	—
钾 (Potassium)	102 (S)	31.3 (L)
镨 (Praseodymium)	12.5	—
钷 (Promethium)	(17.9)	(20.7)
镭 (Radium)	18.6	—
铼 (Rhenium)	47.9	—
铑 (Rhodium)	150	—
铷 (Rubidium)	58.2 (S)	23.7 (L)
钌 (Ruthenium)	117	—
钐 (Samanium)	13.3	—
钪 (Scandium)	15.8	—
硒 (Selenium) (无定型)	0.528	—
硅 (Silicon)	148	31.2
银 (Silver)	427	(374)
钠 (Sodium)	132 (S)	58.3 (L)
锶 (Strontium)	35.3	—
硫 (Sulfur)	0.269 (S)	—
钽 (Tantalum)	57.5	60.2
锝 (Technetium)	50.7	—
碲 (Tellurium)	3.96	—
铽 (Terbium)	10.4	—
铊 (Thallium)	46.1	—
钍 (Thorium)	49.1	(51.5)
铥 (Thulium)	16.8	—
锡 (Tin)	66.6	—
钛 (Titanium)		
钨 (Tungsten)	178	121
铀 (Uranium)	27.6	43.9
钒 (Vanadium)	(31.5)	38.6
镱 (Ytterbium)	(34.9)	—
钇 (Yttrium)	16.2	23.5
锌 (Zinc)	121	67.3 (L)
锆 (Zirconium)	22.7	23.7

① 摘自美国TPRC元素热导率表（节录），(L) 为液相，(S) 为固相，( ) 表示外推数据。

三、标定物质的熔点 T_m 和熔化热 ΔH_m[1]

物 质	T_m /℃	ΔH_m①/J·g⁻¹	物 质	T_m /℃	ΔH_m①/J·g⁻¹
铟	156.63	28.5±0.2	铝	660.3	398, 388, 399
锡	231.97	59.7, 60.6, 59.6, 56.57±0.10	银	961.93	107, 105, 112
铅	327.50	23.2±0.5	联苯	69.26	120.41
锌	419.58	111.18±0.44			

① 表中列出了不同来源熔化热的数值，详见所引文献［1］。

四、ICTA 检定的温度校正标定物质[1]

编 号	物 质	温度/℃	编 号	物 质	温度/℃
GM 754	聚苯乙烯	105	GM 759	过氯酸钾	300
GM 757	1, 2-二氯乙烷	-32		硫酸银	430
	环己烷（相转变）	-83		石英	573
	（熔化）	+7		硫酸钾	583
	二苯醚	30		铬酸钾	665
	邻联三苯	58	GM 760	石英	573
GM 758	硝酸钾	128		硫酸钾	583
	铟	157		铬酸钾	665
	锡	232		碳酸钡	810
	过氯酸钾	300		碳酸锶	925
	硫酸银	430	GM 761 (TC 用)	合金 Pexmanorm 3	259
				镍	353
				导磁合金 Mumetal	381
				合金 Permanorm 5	454
				合金 Trafoperm	750

五、基本物理常数值[2]

物理常数	符号	数 值
电子电荷	e	1.60219×10^{-19} C
原子质量单位	m_u	1.660566×10^{-27} kg
荷质比	e/m	1.758796×10^{11} C·kg^{-1}
"冰点"温度	T_{ice}	273.150 K
理想气体的摩尔体积（标准状态）	V_m	2.241×10^{-2} m^3·mol^{-1}
气体常数	R	8.314 J·K^{-1}·mol^{-1}
标准大气压	p	101325 N·m^{-2} (Pa)
真空的介电常数	ϵ_0	8.854188×10^{-12} kg^{-1}m^{-3}S^{4}A^2 (F·m^{-1})
重力加速度	g	9.81 m·s^{-2}
在真空中的光速	c	2.997925×10^8 m·s^{-1}
Avogadro 常数	N_A	6.022×10^{23} mol^{-1}
Boltzmann 常数	k	1.38066×10^{-23} J·K^{-1}
Faraday 常数	F	9.64846×10^4 C·mol^{-1}
Plank 常数	h	6.6262×10^{-34} J·s

六、热电偶温度热电动势（毫伏）对照表[3]

(一) 铂铑 10-铂热电偶分度表

（参考端温度为 0℃）

温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
-50	-0.236									
-40	-0.194	-0.199	-0.203	-0.207	-0.211	-0.215	-0.220	-0.224	-0.228	-0.232
-30	-0.150	-0.155	-0.159	-0.164	-0.168	-0.173	-0.177	-0.181	-0.186	-0.190
-20	-0.103	-0.108	-0.112	-0.117	-0.122	-0.127	-0.132	-0.136	-0.141	-0.145
-10	-0.053	-0.058	-0.063	-0.068	-0.073	-0.078	-0.083	-0.088	-0.093	-0.098
0	-0.000	-0.005	-0.011	-0.016	-0.021	-0.027	-0.032	-0.037	-0.042	-0.048
0	0.000	0.005	0.011	0.016	0.022	0.027	0.033	0.038	0.044	0.050
10	0.055	0.061	0.067	0.072	0.078	0.084	0.090	0.095	0.101	0.107
20	0.113	0.119	0.125	0.131	0.137	0.142	0.148	0.154	0.161	0.167
30	0.173	0.179	0.185	0.191	0.197	0.203	0.210	0.216	0.222	0.228
40	0.235	0.241	0.247	0.254	0.260	0.266	0.273	0.279	0.286	0.292
50	0.299	0.305	0.312	0.318	0.325	0.331	0.338	0.345	0.351	0.358
60	0.365	0.371	0.378	0.385	0.391	0.398	0.405	0.412	0.419	0.425
70	0.432	0.439	0.446	0.453	0.460	0.467	0.474	0.481	0.488	0.495
80	0.502	0.509	0.516	0.523	0.530	0.537	0.544	0.551	0.558	0.566
90	0.573	0.580	0.587	0.594	0.602	0.609	0.616	0.623	0.631	0.638
100	0.645	0.653	0.660	0.667	0.675	0.682	0.690	0.697	0.704	0.712
110	0.719	0.727	0.734	0.742	0.749	0.757	0.764	0.772	0.780	0.787
120	0.795	0.802	0.810	0.818	0.825	0.833	0.841	0.848	0.856	0.864
130	0.872	0.879	0.887	0.895	0.903	0.910	0.918	0.926	0.934	0.942
140	0.950	0.957	0.965	0.973	0.981	0.989	0.997	1.005	1.013	1.021
150	1.029	1.037	1.045	1.053	1.061	1.069	1.077	1.085	1.093	1.101
160	1.109	1.117	1.125	1.133	1.141	1.149	1.158	1.166	1.174	1.182
170	1.190	1.198	1.207	1.215	1.223	1.231	1.240	1.248	1.256	1.264
180	1.273	1.281	1.289	1.297	1.306	1.314	1.322	1.331	1.339	1.347
190	1.356	1.364	1.373	1.381	1.389	1.398	1.406	1.415	1.423	1.432
200	1.440	1.448	1.457	1.465	1.474	1.482	1.491	1.499	1.508	1.516
210	1.525	1.534	1.542	1.551	1.559	1.568	1.576	1.585	1.594	1.602
220	1.611	1.620	1.628	1.637	1.645	1.654	1.663	1.671	1.680	1.689
230	1.698	1.706	1.715	1.724	1.732	1.741	1.750	1.759	1.767	1.776
240	1.785	1.794	1.802	1.811	1.820	1.829	1.838	1.846	1.855	1.864
250	1.873	1.882	1.891	1.899	1.908	1.917	1.926	1.935	1.944	1.953
260	1.962	1.971	1.979	1.988	1.997	2.006	2.015	2.024	2.033	2.042
270	2.051	2.060	2.069	2.078	2.087	2.096	2.105	2.114	2.123	2.132
280	2.141	2.150	2.159	2.168	2.177	2.186	2.195	2.204	2.213	2.222
290	2.232	2.241	2.250	2.259	2.268	2.277	2.286	2.295	2.304	2.314
300	2.323	2.332	2.341	2.350	2.359	2.368	2.378	2.387	2.396	2.405
310	2.414	2.424	2.433	2.442	2.451	2.460	2.470	2.479	2.488	2.497
320	2.506	2.516	2.525	2.534	2.543	2.553	2.562	2.571	2.581	2.590
330	2.599	2.608	2.618	2.627	2.636	2.646	2.655	2.664	2.674	2.683
340	2.692	2.702	2.711	2.720	2.730	2.739	2.748	2.758	2.767	2.776
350	2.786	2.795	2.805	2.814	2.823	2.833	2.842	2.852	2.861	2.870
360	2.880	2.889	2.889	2.908	2.917	2.927	2.936	2.946	2.955	2.965
370	2.974	2.984	2.993	3.003	3.012	3.022	3.031	3.041	3.050	3.059
380	3.069	3.078	3.088	3.097	3.107	3.117	3.126	3.136	3.145	3.155

续表

温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
390	3.164	3.174	3.183	3.193	3.202	3.212	3.221	3.231	3.241	3.250
400	3.260	3.269	3.279	3.288	3.298	3.308	3.317	3.327	3.336	3.346
410	3.356	3.365	3.375	3.384	3.394	3.404	3.413	3.423	3.433	3.442
420	3.452	3.462	3.471	3.481	3.491	3.500	3.510	3.520	3.529	3.539
430	3.549	3.558	3.568	3.578	3.587	3.597	3.607	3.616	3.626	3.636
440	3.645	3.655	3.665	3.675	3.684	3.694	3.704	3.714	3.723	3.733
450	3.743	3.752	3.762	3.772	3.782	3.791	3.801	3.811	3.821	3.831
460	3.840	3.850	3.860	3.870	3.879	3.889	3.899	3.909	3.919	3.928
470	3.938	3.948	3.958	3.968	3.977	3.987	3.997	4.007	4.017	4.027
480	4.036	4.046	4.056	4.066	4.076	4.086	4.095	4.105	4.115	4.125
490	4.135	4.145	4.155	4.164	4.174	4.184	4.194	4.204	4.214	4.224
500	4.234	4.243	4.253	4.263	4.273	4.283	4.293	4.303	4.313	4.323
510	4.333	4.343	4.352	4.362	4.372	4.382	4.392	4.402	4.412	4.422
520	4.432	4.442	4.452	4.462	4.472	4.482	4.492	4.502	4.512	4.522
530	4.532	4.542	4.552	4.562	4.572	4.582	4.592	4.602	4.612	4.622
540	4.632	4.642	4.652	4.662	4.672	4.682	4.692	4.702	4.712	4.722
550	4.732	4.742	4.752	4.762	4.772	4.782	4.792	4.802	4.812	4.822
560	4.832	4.842	4.852	4.862	4.873	4.883	4.893	4.903	4.913	4.923
570	4.933	4.943	4.953	4.963	4.973	4.984	4.994	5.004	5.014	5.024
580	5.034	5.044	5.054	5.065	5.075	5.085	5.095	5.105	5.115	5.125
590	5.136	5.146	5.156	5.166	5.176	5.186	5.197	5.207	5.217	5.227
600	5.237	5.247	5.258	5.268	5.278	5.288	5.298	5.309	5.319	5.329
610	5.339	5.350	5.360	5.370	5.380	5.391	5.401	5.411	5.421	5.431
620	5.442	5.452	5.462	5.473	5.483	5.493	5.503	5.514	5.524	5.534
630	5.544	5.555	5.565	5.575	5.586	5.596	5.606	5.617	5.627	5.637
640	5.648	5.658	5.668	5.679	5.689	5.700	5.710	5.720	5.731	5.741
650	5.751	5.762	5.772	5.782	5.793	5.803	5.814	5.824	5.834	5.845
660	5.855	5.866	5.876	5.887	5.897	5.907	5.918	5.928	5.939	5.949
670	5.960	5.970	5.980	5.991	6.001	6.012	6.022	6.033	6.043	6.054
680	6.064	6.075	6.085	6.096	6.106	6.117	6.127	6.138	6.148	6.159
690	6.169	6.180	6.190	6.201	6.211	6.222	6.232	6.243	6.253	6.264
700	6.274	6.285	6.295	6.306	6.310	6.327	6.338	6.348	6.359	6.369
710	6.380	6.390	6.401	6.412	6.422	6.433	6.443	6.454	6.465	6.475
720	6.486	6.496	6.507	6.518	6.528	6.539	6.549	6.560	6.571	6.581
730	6.592	6.603	6.613	6.624	6.635	6.645	6.656	6.667	6.677	6.688
740	6.699	6.709	6.720	6.731	6.741	6.752	6.763	6.773	6.784	6.795
750	6.805	6.816	6.827	6.838	6.848	6.859	6.870	6.880	6.891	6.902
760	6.913	6.923	6.934	6.945	6.956	6.966	6.977	6.988	6.999	7.009
770	7.020	7.031	7.042	7.053	7.063	7.074	7.085	7.096	7.107	7.117
780	7.128	7.139	7.150	7.161	7.171	7.182	7.193	7.204	7.215	7.225
790	7.236	7.247	7.258	7.269	7.280	7.291	7.301	7.312	7.323	7.334
800	7.345	7.356	7.367	7.377	7.388	7.399	7.410	7.421	7.432	7.443
810	7.454	7.465	7.476	7.486	7.497	7.508	7.519	7.530	7.541	7.552
820	7.563	7.574	7.585	7.596	7.607	7.618	7.629	7.640	7.651	7.661
830	7.672	7.683	7.694	7.705	7.716	7.727	7.738	7.749	7.760	7.771
840	7.782	7.793	7.804	7.815	7.826	7.837	7.848	7.859	7.870	7.881
850	7.892	7.904	7.915	7.926	7.937	7.948	7.959	7.970	7.981	7.992
860	8.003	8.014	8.025	8.036	8.047	8.058	8.069	8.081	8.092	8.103

续表

温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
870	8.114	8.125	8.136	8.147	8.158	8.169	8.180	8.192	8.203	8.214
880	8.225	8.236	8.247	8.258	8.270	8.281	8.292	8.303	8.314	8.325
890	8.336	8.348	8.359	8.370	8.381	8.392	8.404	8.415	8.426	8.437
900	8.448	8.460	8.471	8.482	8.493	8.504	8.516	8.527	8.538	8.549
910	8.560	8.572	8.583	8.594	8.605	8.617	8.628	8.639	8.650	8.662
920	8.673	8.684	8.695	8.707	8.718	8.729	8.741	8.752	8.763	8.774
930	8.786	8.797	8.808	8.820	8.831	8.842	8.854	8.865	8.876	8.888
940	8.899	8.910	8.922	8.933	8.944	8.956	8.967	8.978	8.990	9.001
950	9.012	9.024	9.035	9.047	9.058	9.069	9.081	9.092	9.103	9.115
960	9.126	9.138	9.149	9.160	9.172	9.183	9.195	9.206	9.217	9.229
970	9.240	9.252	9.263	9.275	9.282	9.298	9.309	9.320	9.332	9.343
980	9.355	9.366	9.378	9.389	9.401	9.412	9.424	9.435	9.447	9.458
990	9.470	9.481	9.493	9.504	9.516	9.527	9.539	9.550	9.562	9.573
1000	9.585	9.596	9.608	9.619	9.631	9.642	9.654	9.665	9.677	9.689
1010	9.700	9.712	9.723	9.735	9.746	9.758	9.770	9.781	9.793	9.804
1020	9.816	9.828	9.839	9.851	9.862	9.874	9.886	9.897	9.909	9.920
1030	9.932	9.944	9.955	9.967	9.979	9.990	10.002	10.013	10.025	10.037
1040	10.048	10.060	10.072	10.083	10.095	10.107	10.118	10.130	10.142	10.165
1050	10.165	10.177	10.189	10.200	10.212	10.224	10.235	10.247	10.259	10.271
1060	10.282	10.294	10.306	10.318	10.329	10.341	10.353	10.364	10.376	10.388
1070	10.400	10.411	10.423	10.435	10.447	10.459	10.470	10.482	10.494	10.506
1080	10.517	10.529	10.541	10.553	10.565	10.576	10.588	10.600	10.612	10.624
1090	10.635	10.647	10.659	10.671	10.683	10.694	10.706	10.718	10.730	10.742
1100	10.754	10.765	10.777	10.789	10.801	10.813	10.825	10.836	10.848	10.860
1110	10.872	10.884	10.896	10.908	10.919	10.931	10.943	10.955	10.967	10.979
1120	10.991	11.003	11.014	11.026	11.038	11.050	11.062	11.074	11.086	11.098
1130	11.110	11.121	11.133	11.145	11.157	11.169	11.181	11.193	11.205	11.217
1140	11.229	11.241	11.252	11.264	11.276	11.288	11.300	11.312	11.324	11.336
1150	11.348	11.360	11.372	11.384	11.396	11.408	11.420	11.432	11.443	11.455
1160	11.467	11.479	11.491	11.503	11.515	11.527	11.539	11.551	11.563	11.575
1170	11.587	11.599	11.611	11.623	11.635	11.647	11.659	11.671	11.683	11.695
1180	11.707	11.719	11.731	11.743	11.755	11.767	11.779	11.791	11.803	11.815
1190	11.827	11.839	11.851	11.863	11.875	11.887	11.899	11.911	11.923	11.935
1200	11.947	11.959	11.971	11.983	11.995	12.007	12.019	12.031	12.043	12.055
1210	12.067	12.079	12.091	12.103	12.116	12.128	12.140	12.152	12.164	12.176
1220	12.188	12.200	12.212	12.224	12.236	12.248	12.260	12.272	12.284	12.296
1230	12.308	12.320	12.332	12.345	12.357	12.369	12.381	12.393	12.405	12.417
1240	12.429	12.441	12.453	12.465	12.477	12.489	12.501	12.514	12.526	12.538
1250	12.550	12.562	12.574	12.586	12.598	12.610	12.622	12.634	12.647	12.659
1260	12.671	12.683	12.695	12.707	12.719	12.731	12.743	12.755	12.767	12.780
1270	12.792	12.804	12.816	12.828	12.840	12.852	12.864	12.876	12.888	12.901
1280	12.913	12.925	12.937	12.949	12.961	12.973	12.985	12.997	13.010	13.022
1290	13.034	13.046	13.058	13.070	13.082	13.094	13.107	13.119	13.131	13.143
1300	13.155	13.167	13.179	13.191	13.203	13.216	13.228	13.240	13.252	13.264
1310	13.276	13.288	13.300	13.313	13.325	13.337	13.349	13.361	13.373	13.385
1320	13.397	13.410	13.422	13.434	13.446	13.458	13.470	13.482	13.495	13.507
1330	13.519	13.531	13.543	13.555	13.567	13.579	13.592	13.604	13.616	13.628
1340	13.640	13.652	13.664	13.677	13.689	13.701	13.713	13.725	13.737	13.749

续表

温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
1350	13.761	13.774	13.786	13.798	13.810	13.822	13.834	13.846	13.859	13.871
1360	13.883	13.895	13.907	13.919	13.931	13.942	13.956	13.968	13.980	13.992
1370	14.004	14.016	14.028	14.040	14.053	14.065	14.077	14.089	14.101	14.113
1380	14.125	14.138	14.150	14.162	14.174	14.186	14.198	14.210	14.222	14.235
1390	14.247	14.259	14.271	14.283	14.295	14.307	14.319	14.332	14.344	14.356
1400	14.368	14.380	14.392	14.404	14.416	14.429	14.441	14.453	14.465	14.477
1410	14.489	14.501	14.513	14.526	14.538	14.550	14.562	14.574	14.586	14.598
1420	14.610	14.622	14.635	14.647	14.659	14.671	14.683	14.695	14.707	14.719
1430	14.731	14.744	14.756	14.768	14.780	14.792	14.804	14.816	14.828	14.840
1440	14.852	14.865	14.877	14.889	14.901	14.913	14.925	14.937	14.949	14.961
1450	14.973	14.985	14.998	15.010	15.022	15.034	15.046	15.058	15.070	15.082
1460	15.094	15.106	15.118	15.130	15.143	15.155	15.167	15.179	15.191	15.203
1470	15.215	15.227	15.239	15.251	15.263	15.275	15.287	15.299	15.311	15.324
1480	15.336	15.348	15.360	15.372	15.384	15.396	15.408	15.420	15.432	15.444
1490	15.456	15.468	15.480	15.492	15.504	15.516	15.528	15.510	15.552	15.564
1500	15.576	15.589	15.601	15.613	15.625	15.637	15.649	15.661	15.673	15.685
1510	15.697	15.709	15.721	15.733	15.745	15.757	15.769	15.781	15.793	15.805
1520	15.817	15.829	15.841	15.853	15.865	15.877	15.889	15.901	15.913	15.925
1530	15.937	15.949	15.961	15.973	15.985	15.997	16.009	16.021	16.033	16.045
1540	16.057	16.069	16.080	16.092	16.104	16.116	16.128	16.140	16.152	16.164
1550	16.176	16.188	16.200	16.212	16.224	16.236	16.248	16.260	16.272	16.284
1560	16.296	16.308	16.319	16.331	16.343	16.355	16.367	16.379	16.391	16.403
1570	16.415	16.427	16.439	16.451	16.462	16.474	16.486	16.498	16.510	16.522
1580	16.534	16.546	16.558	16.569	16.581	16.593	16.605	16.617	16.629	16.641
1590	16.653	16.664	16.676	16.688	16.700	16.712	16.724	16.736	16.747	16.759
1600	16.771	16.783	16.795	16.807	16.819	16.830	16.842	16.854	16.866	16.878
1610	16.890	16.901	16.913	16.925	16.937	16.949	16.960	16.972	16.984	16.996
1620	17.008	17.019	17.031	17.043	17.055	17.067	17.078	17.090	17.102	17.114
1630	17.125	17.137	17.149	17.161	17.173	17.184	17.196	17.208	17.220	17.231
1640	17.243	17.255	17.267	17.278	17.290	17.302	17.313	17.325	17.337	17.349
1650	17.360	17.372	17.384	17.396	17.407	17.419	17.431	17.442	17.454	17.466
1660	17.477	17.489	17.501	17.512	17.524	17.536	17.548	17.559	17.571	17.583
1670	17.594	17.606	17.617	17.629	17.641	17.652	17.664	17.676	17.687	17.699
1680	17.711	17.722	17.734	17.745	17.757	17.769	17.780	17.792	17.803	17.815
1690	17.826	17.838	17.850	17.861	17.873	17.884	17.896	17.907	17.919	17.930
1700	17.942	17.953	17.965	17.976	17.988	17.999	17.010	17.022	17.033	17.045
1710	18.056	18.068	18.079	18.090	18.102	18.113	18.124	18.136	18.147	18.158
1720	18.170	18.181	18.192	18.204	18.215	18.226	18.237	18.249	18.260	18.271
1730	18.282	18.293	18.305	18.316	18.327	18.338	18.349	18.360	18.372	18.383
1740	18.394	18.405	18.416	18.427	18.438	18.449	18.460	18.471	18.482	18.493
1750	18.504	18.515	18.526	18.536	18.547	18.558	18.569	18.580	18.591	18.602
1760	18.612	18.623	18.634	18.645	18.655	18.666	18.677	18.687	18.698	18.709

(二) 铂铑30-铂铑6热电偶分度表

（参考端温度为0℃）

温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
0	-0.000	-0.000	-0.000	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.002	-0.002
10	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.003	-0.003
20	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002
30	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001
40	-0.000	-0.000	-0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002
50	0.002	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.006
60	0.006	0.007	0.007	0.008	0.008	0.009	0.009	0.010	0.010	0.011
70	0.011	0.012	0.012	0.013	0.014	0.014	0.015	0.015	0.016	0.017
80	0.017	0.018	0.019	0.020	0.020	0.021	0.022	0.022	0.023	0.024
90	0.025	0.026	0.026	0.027	0.028	0.029	0.030	0.031	0.031	0.032
100	0.033	0.034	0.035	0.036	0.037	0.038	0.039	0.040	0.041	0.042
110	0.043	0.044	0.045	0.046	0.047	0.048	0.049	0.050	0.051	0.052
120	0.053	0.055	0.056	0.057	0.058	0.059	0.060	0.062	0.063	0.064
130	0.065	0.066	0.068	0.069	0.070	0.071	0.073	0.074	0.075	0.077
140	0.078	0.079	0.081	0.082	0.083	0.085	0.086	0.088	0.089	0.091
150	0.092	0.093	0.095	0.096	0.098	0.099	0.101	0.102	0.104	0.106
160	0.107	0.109	0.110	0.112	0.113	0.115	0.117	0.118	0.120	0.122
170	0.123	0.125	0.127	0.128	0.130	0.132	0.133	0.135	0.137	0.139
180	0.140	0.142	0.144	0.146	0.148	0.149	0.151	0.153	0.155	0.157
190	0.159	0.161	0.163	0.164	0.166	0.168	0.170	0.172	0.174	0.176
200	0.178	0.180	0.182	0.184	0.186	0.188	0.190	0.192	0.194	0.197
210	0.199	0.201	0.203	0.205	0.207	0.209	0.211	0.214	0.216	0.218
220	0.220	0.222	0.225	0.227	0.229	0.231	0.234	0.236	0.238	0.240
230	0.243	0.245	0.247	0.250	0.252	0.254	0.257	0.259	0.262	0.264
240	0.266	0.269	0.271	0.274	0.276	0.279	0.281	0.284	0.286	0.289
250	0.291	0.294	0.296	0.299	0.301	0.304	0.307	0.309	0.312	0.314
260	0.317	0.320	0.322	0.325	0.328	0.330	0.333	0.336	0.338	0.341
270	0.344	0.347	0.349	0.352	0.355	0.358	0.360	0.363	0.366	0.369
280	0.372	0.375	0.377	0.380	0.383	0.386	0.389	0.392	0.395	0.398
290	0.401	0.404	0.406	0.409	0.412	0.415	0.418	0.421	0.424	0.427
300	0.431	0.434	0.437	0.440	0.443	0.446	0.449	0.452	0.455	0.458
310	0.462	0.465	0.468	0.471	0.474	0.477	0.481	0.484	0.487	0.490
320	0.494	0.497	0.500	0.503	0.507	0.510	0.513	0.517	0.520	0.523
330	0.527	0.530	0.533	0.537	0.540	0.544	0.547	0.550	0.554	0.557
340	0.561	0.564	0.568	0.571	0.575	0.578	0.582	0.585	0.589	0.592
350	0.596	0.599	0.603	0.606	0.610	0.614	0.617	0.621	0.625	0.628
360	0.632	0.636	0.639	0.643	0.647	0.650	0.654	0.658	0.661	0.665
370	0.669	0.673	0.677	0.680	0.684	0.688	0.692	0.696	0.699	0.703
380	0.707	0.711	0.715	0.719	0.723	0.727	0.730	0.734	0.738	0.742
390	0.746	0.750	0.754	0.758	0.762	0.766	0.770	0.774	0.778	0.782
400	0.786	0.790	0.794	0.799	0.803	0.807	0.811	0.815	0.819	0.823
410	0.827	0.832	0.836	0.840	0.844	0.848	0.853	0.857	0.861	0.865
420	0.870	0.874	0.878	0.882	0.887	0.891	0.895	0.900	0.904	0.908
430	0.913	0.917	0.921	0.926	0.930	0.935	0.939	0.943	0.948	0.952
440	0.957	0.961	0.966	0.970	0.975	0.979	0.984	0.988	0.993	0.997
450	1.002	1.006	1.011	1.015	1.020	1.025	1.029	1.034	1.039	1.043
460	1.048	1.052	1.057	1.062	1.066	1.071	1.076	1.081	1.085	1.090

续表

温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
470	1.095	1.100	1.104	1.109	1.114	1.119	1.123	1.128	1.133	1.138
480	1.143	1.148	1.152	1.157	1.162	1.167	1.172	1.177	1.182	1.187
490	1.192	1.197	1.202	1.206	1.211	1.216	1.221	1.226	1.231	1.236
500	1.241	1.246	1.252	1.257	1.262	1.267	1.272	1.277	1.282	1.287
510	1.292	1.297	1.303	1.308	1.313	1.318	1.323	1.328	1.334	1.339
520	1.344	1.349	1.354	1.360	1.365	1.370	1.375	1.381	1.386	1.391
530	1.397	1.402	1.407	1.413	1.418	1.423	1.429	1.434	1.439	1.445
540	1.450	1.456	1.461	1.467	1.472	1.477	1.483	1.488	1.494	1.499
550	1.505	1.510	1.516	1.521	1.527	1.532	1.538	1.544	1.549	1.555
560	1.560	1.566	1.571	1.577	1.583	1.588	1.594	1.600	1.605	1.611
570	1.617	1.622	1.628	1.634	1.639	1.645	1.651	1.657	1.662	1.668
580	1.674	1.680	1.685	1.691	1.697	1.703	1.709	1.715	1.720	1.726
590	1.732	1.738	1.744	1.750	1.756	1.762	1.767	1.773	1.779	1.785
600	1.791	1.797	1.803	1.809	1.815	1.821	1.827	1.833	1.839	1.845
610	1.851	1.857	1.863	1.869	1.875	1.882	1.888	1.894	1.900	1.906
620	1.912	1.918	1.924	1.931	1.937	1.943	1.949	1.955	1.961	1.968
630	1.974	1.980	1.986	1.993	1.999	2.005	2.011	2.018	2.024	2.030
640	2.036	2.043	2.049	2.055	2.062	2.068	2.074	2.081	2.087	2.094
650	2.100	2.106	2.113	2.119	2.126	2.132	2.139	2.145	2.151	2.158
660	2.164	2.171	2.177	2.184	2.190	2.197	2.203	2.210	2.216	2.223
670	2.230	2.236	2.243	2.249	2.256	2.263	2.269	2.276	2.282	2.289
680	2.296	2.302	2.309	2.316	2.322	2.329	2.336	2.343	2.349	2.356
690	2.363	2.369	2.376	2.383	2.390	2.396	2.403	2.410	2.417	2.424
700	2.430	2.437	2.444	2.451	2.458	2.465	2.472	2.478	2.485	2.492
710	2.499	2.506	2.513	2.520	2.527	2.534	2.541	2.548	2.555	2.562
720	2.569	2.576	2.583	2.590	2.597	2.604	2.611	2.618	2.625	2.632
730	2.639	2.646	2.653	2.660	2.667	2.674	2.682	2.689	2.696	2.703
740	2.710	2.717	2.724	2.732	2.739	2.746	2.753	2.760	2.768	2.775
750	2.782	2.789	2.797	2.804	2.811	2.818	2.826	2.833	2.840	2.848

续表

温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
950	4.386	4.394	4.403	4.412	4.421	4.430	4.438	4.447	4.456	4.465
960	4.474	4.483	4.491	4.500	4.509	4.518	4.527	4.536	4.545	4.553
970	4.562	4.571	4.580	4.589	4.598	4.607	4.616	4.625	4.634	4.643
980	4.652	4.661	4.670	4.679	4.688	4.697	4.706	4.715	4.724	4.733
990	4.742	4.751	4.760	4.769	4.778	4.787	4.796	4.805	4.814	4.824
1000	4.833	4.842	4.851	4.860	4.869	4.878	4.887	4.897	4.906	4.915
1010	4.924	4.933	4.942	4.952	4.961	4.970	4.979	4.989	4.998	5.007
1020	5.016	5.025	5.035	5.044	5.053	5.063	5.072	5.081	5.090	5.100
1030	5.109	5.118	5.128	5.137	5.146	5.156	5.165	5.174	5.184	5.193
1040	5.202	5.212	5.221	5.231	5.240	5.249	5.259	5.268	5.278	5.287
1050	5.297	5.306	5.316	5.325	5.334	5.344	5.353	5.363	5.372	5.382
1060	5.391	5.401	5.410	5.420	5.429	5.439	5.449	5.458	5.468	5.477
1070	5.487	5.496	5.506	5.516	5.525	5.535	5.544	5.554	5.564	5.573
1080	5.583	5.593	5.602	5.612	5.621	5.631	5.641	5.651	5.660	5.670
1090	5.680	5.689	5.699	5.709	5.718	5.728	5.738	5.748	5.757	5.767
1100	5.777	5.787	5.796	5.806	5.816	5.826	5.836	5.845	5.855	5.865
1110	5.875	5.885	5.895	5.904	5.914	5.924	5.934	5.944	5.954	5.964
1120	5.973	5.983	5.993	6.003	6.013	6.023	6.033	6.043	6.053	6.063
1130	6.073	6.083	6.093	6.102	6.112	6.122	6.132	6.142	6.152	6.162
1140	6.172	6.182	6.192	6.202	6.212	6.223	6.233	6.243	6.253	6.263
1150	6.273	6.283	6.293	6.303	6.313	6.323	6.333	6.343	6.353	6.364
1160	6.374	6.384	6.394	6.404	6.414	6.424	6.435	6.445	6.455	6.465
1170	6.475	6.485	6.496	6.506	6.516	6.526	6.536	6.547	6.557	6.567
1180	6.577	6.588	6.598	6.608	6.618	6.629	6.639	6.649	6.659	6.670
1190	6.680	6.690	6.701	6.711	6.721	6.732	6.742	6.752	6.763	6.773
1200	6.783	6.794	6.804	6.814	6.825	6.835	6.846	6.856	6.866	6.877
1210	6.887	6.898	6.908	6.918	6.929	6.939	6.950	6.960	6.971	6.981
1220	6.991	7.002	7.012	7.023	7.033	7.044	7.054	7.065	7.075	7.086
1230	7.096	7.107	7.117	7.128	7.138	7.149	7.159	7.170	7.181	7.191
1240	7.202	7.212	7.223	7.233	7.244	7.255	7.265	7.276	7.286	7.297
1250	7.308	7.318	7.329	7.339	7.350	7.361	7.371	7.382	7.393	7.403
1260	7.414	7.425	7.435	7.446	7.457	7.467	7.478	7.489	7.500	7.510
1270	7.521	7.532	7.542	7.553	7.564	7.575	7.585	7.596	7.607	7.618
1280	7.628	7.639	7.650	7.661	7.671	7.682	7.693	7.704	7.715	7.725
1290	7.736	7.747	7.758	7.769	7.780	7.790	7.801	7.812	7.823	7.834
1300	7.845	7.855	7.866	7.877	7.888	7.899	7.910	7.921	7.932	7.943
1310	7.953	7.964	7.975	7.986	7.997	8.008	8.019	8.030	8.041	8.052
1320	8.063	8.074	8.085	8.096	8.107	8.118	8.128	8.139	8.150	8.161
1330	8.172	8.183	8.194	8.205	8.216	8.227	8.238	8.249	8.261	8.272
1340	8.283	8.294	8.305	8.316	8.327	8.338	8.349	8.360	8.371	8.382
1350	8.393	8.404	8.415	8.426	8.437	8.449	8.460	8.471	8.482	8.493
1360	8.504	8.515	8.526	8.538	8.549	8.560	8.571	8.582	8.593	8.604
1370	8.616	8.627	8.638	8.649	8.660	8.671	8.683	8.694	8.705	8.716
1380	8.727	8.738	8.750	8.761	8.772	8.783	8.795	8.806	8.817	8.828
1390	8.839	8.851	8.862	8.873	8.884	8.896	8.907	8.918	8.929	8.941
1400	8.952	8.963	8.974	8.986	8.997	9.008	9.020	9.031	9.042	9.053
1410	9.065	9.076	9.087	9.099	9.110	9.121	9.133	9.144	9.155	9.167
1420	9.178	9.189	9.201	9.212	9.223	9.235	9.246	9.257	9.269	9.280

续表

温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
1430	9.291	9.303	9.314	9.326	9.337	9.348	9.360	9.371	9.382	9.394
1440	9.405	9.417	9.428	9.439	9.451	9.462	9.474	9.485	9.497	9.508
1450	9.519	9.531	9.542	9.554	9.565	9.577	9.588	9.599	9.611	9.622
1460	9.634	9.645	9.657	9.668	9.680	9.691	9.703	9.714	9.726	9.737
1470	9.748	9.760	9.771	9.783	9.794	9.806	9.817	9.829	9.840	9.852
1480	9.863	9.875	9.886	9.898	9.909	9.921	9.933	9.944	9.956	9.967
1490	9.979	9.990	10.002	10.013	10.025	10.036	10.048	10.059	10.071	10.082
1500	10.094	10.106	10.117	10.129	10.140	10.152	10.163	10.175	10.187	10.198
1510	10.210	10.221	10.233	10.244	10.256	10.268	10.279	10.291	10.302	10.314
1520	10.325	10.337	10.349	10.360	10.372	10.383	10.395	10.407	10.418	10.430
1530	10.441	10.453	10.465	10.476	10.488	10.500	10.511	10.523	10.534	10.546
1540	10.558	10.569	10.581	10.593	10.604	10.616	10.627	10.639	10.651	10.662
1550	10.674	10.686	10.697	10.709	10.721	10.732	10.744	10.756	10.767	10.779
1560	10.790	10.802	10.814	10.825	10.837	10.849	10.860	10.872	10.884	10.895
1570	10.907	10.919	10.930	10.942	10.954	10.965	10.977	10.989	11.000	11.012
1580	11.024	11.035	11.047	11.059	11.070	11.082	11.094	11.105	11.117	11.129
1590	11.141	11.152	11.164	11.176	11.187	11.199	11.211	11.222	11.234	11.246
1600	11.257	11.269	11.281	11.292	11.304	11.316	11.328	11.339	11.351	11.363
1610	11.374	11.386	11.398	11.409	11.421	11.433	11.444	11.456	11.468	11.480
1620	11.491	11.503	11.515	11.526	11.538	11.550	11.561	11.573	11.585	11.597
1630	11.608	11.620	11.632	11.643	11.655	11.667	11.678	11.690	11.702	11.714
1640	11.725	11.737	11.749	11.760	11.772	11.784	11.795	11.807	11.819	11.830
1650	11.842	11.854	11.866	11.877	11.889	11.901	11.912	11.924	11.936	11.947
1660	11.959	11.971	11.983	11.994	12.006	12.018	12.029	12.041	12.053	12.064
1670	12.076	12.088	12.099	12.111	12.123	12.134	12.146	12.158	12.170	12.181
1680	12.193	12.205	12.216	12.228	12.240	12.251	12.263	12.275	12.286	12.298
1690	12.310	12.321	12.333	12.345	12.356	12.368	12.380	12.391	12.403	12.415
1700	12.426	12.438	12.450	12.461	12.473	12.485	12.496	12.508	12.520	12.531
1710	12.543	12.555	12.566	12.578	12.590	12.601	12.613	12.624	12.636	12.648
1720	12.659	12.671	12.683	12.694	12.706	12.718	12.729	12.741	12.752	12.764
1730	12.776	12.787	12.799	12.811	12.822	12.834	12.845	12.857	12.869	12.880
1740	12.892	12.903	12.915	12.927	12.938	12.950	12.961	12.973	12.985	12.996
1750	13.008	13.019	13.031	13.043	13.054	13.066	13.077	13.089	13.100	13.112
1760	13.124	13.135	13.147	13.156	13.170	13.181	13.193	13.204	13.216	13.228
1770	13.239	13.251	13.262	13.274	13.285	13.297	13.308	13.320	13.331	13.343
1780	13.354	13.366	13.378	13.389	13.401	13.412	13.424	13.435	13.447	13.458
1790	13.470	13.481	13.493	13.504	13.516	13.527	13.539	13.550	13.562	13.573
1800	13.585	13.596	13.607	13.619	13.630	13.642	13.653	13.665	13.676	13.688
1810	13.699	13.711	13.722	13.733	13.745	13.756	13.768	13.779	13.791	13.802
1820	13.814									

（三）镍铬-镍硅（镍铬-镍铝）热电偶分度表

（参考端温度为0℃）

温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
-270	-6.458									
-260	-6.441	-6.444	-6.446	-6.448	-6.450	-6.452	-6.453	-6.455	-6.456	-6.457
-250	-6.404	-6.408	-6.413	-6.417	-6.421	-6.425	-6.429	-6.432	-6.435	-6.438
-240	-6.344	-6.351	-6.358	-6.364	-6.371	-6.377	-6.382	-6.388	-6.394	-6.399
-230	-6.262	-6.271	-6.280	-6.289	-6.297	-6.306	-6.314	-6.322	-6.329	-6.337
-220	-6.158	-6.170	-6.181	-6.192	-6.202	-6.213	-6.223	-6.233	-6.243	-6.253
-210	-6.035	-6.048	-6.061	-6.074	-6.087	-6.099	-6.111	-6.123	-6.135	-6.147
-200	-5.891	-5.907	-5.922	-5.936	-5.951	-5.965	-5.980	-5.994	-6.007	-6.021
-190	-5.730	-5.747	-5.763	-5.780	-5.796	-5.813	-5.829	-5.845	-5.860	-5.876
-180	-5.550	-5.569	-5.587	-5.606	-5.624	-5.642	-5.660	-5.678	-5.695	-5.712
-170	-5.354	-5.374	-5.394	-5.414	-5.434	-5.454	-5.474	-5.493	-5.512	-5.531
-160	-5.141	-5.163	-5.185	-5.207	-5.228	-5.249	-5.271	-5.292	-5.313	-5.333
-150	-4.912	-4.936	-4.959	-4.983	-5.006	-5.029	-5.051	-5.074	-5.097	-5.119
-140	-4.669	-4.694	-4.719	-4.743	-4.768	-4.792	-4.817	-4.841	-4.865	-4.889
-130	-4.410	-4.437	-4.463	-4.489	-4.515	-4.541	-4.567	-4.593	-4.618	-4.644
-120	-4.138	-4.166	-4.193	-4.221	-4.248	-4.276	-4.303	-4.330	-4.357	-4.384
-110	-3.852	-3.881	-3.910	-3.939	-3.968	-3.997	-4.025	-4.053	-4.082	-4.110
-100	-3.553	-3.584	-3.614	-3.644	-3.674	-3.704	-3.734	-3.764	-3.793	-3.823
-90	-3.242	-3.274	-3.305	-3.337	-3.368	-3.399	-3.430	-3.461	-3.492	-3.523
-80	-2.920	-2.953	-2.985	-3.018	-3.050	-3.082	-3.115	-3.147	-3.179	-3.211
-70	-2.586	-2.620	-2.654	-2.687	-2.721	-2.754	-2.788	-2.821	-2.854	-2.887
-60	-2.243	-2.277	-2.312	-2.347	-2.381	-2.416	-2.450	-2.484	-2.518	-2.552
-50	-1.889	-1.925	-1.961	-1.996	-2.032	-2.067	-2.102	-2.137	-2.173	-2.208
-40	-1.527	-1.563	-1.600	-1.636	-1.673	-1.709	-1.745	-1.781	-1.817	-1.853
-30	-1.156	-1.193	-1.231	-1.268	-1.305	-1.342	-1.379	-1.416	-1.453	-1.490
-20	-0.777	-0.816	-0.854	-0.892	-0.930	-0.968	-1.005	-1.043	-1.081	-1.118
-10	-0.392	-0.431	-0.469	-0.508	-0.547	-0.585	-0.624	-0.662	-0.701	-0.739
0	-0.000	-0.039	-0.079	-0.118	-0.157	-0.197	-0.236	-0.275	-0.314	-0.353
0	0.000	0.039	0.079	0.119	0.158	0.198	0.238	0.277	0.317	0.357
10	0.397	0.437	0.477	0.517	0.557	0.597	0.637	0.677	0.718	0.758
20	0.798	0.838	0.879	0.919	0.960	1.000	1.041	1.081	1.122	1.162
30	1.203	1.244	1.285	1.325	1.366	1.407	1.448	1.489	1.529	1.570
40	1.611	1.652	1.693	1.734	1.776	1.817	1.858	1.899	1.949	1.981
50	2.022	2.064	2.105	2.146	2.188	2.229	2.270	2.312	2.353	2.394
60	2.436	2.477	2.519	2.560	2.601	2.643	2.684	2.726	2.767	2.809
70	2.850	2.892	2.933	2.975	3.016	3.058	3.100	3.141	3.183	3.224
80	3.266	3.307	3.349	3.390	3.432	3.473	3.515	3.556	3.598	3.639
90	3.681	3.722	3.764	3.805	3.847	3.888	3.930	3.971	4.012	4.054
100	4.095	4.137	4.178	4.219	4.261	4.302	4.343	4.384	4.426	4.467
110	4.508	4.549	4.590	4.632	4.673	4.714	4.755	4.796	4.837	4.878
120	4.919	4.960	5.001	5.042	5.083	5.124	5.164	5.205	5.246	5.287
130	5.327	5.368	5.409	5.450	5.490	5.531	5.571	5.612	5.652	5.693
140	5.733	5.774	5.814	5.855	5.895	5.936	5.976	6.016	6.057	6.097
150	6.137	6.177	6.218	6.258	6.298	6.338	6.378	6.419	6.459	6.499
160	6.539	6.579	6.619	6.659	6.699	6.739	6.779	6.819	6.859	6.899
170	6.939	6.979	6.019	7.059	7.099	7.139	7.179	7.219	7.259	7.299
180	7.338	7.378	7.418	7.458	7.498	7.538	7.578	7.618	7.658	7.697

续表

温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
190	7.737	7.777	7.817	7.857	7.897	7.937	7.977	8.017	8.057	8.097
200	8.137	8.177	8.216	8.256	8.296	8.336	8.376	8.416	8.456	8.497
210	8.537	8.577	8.617	8.657	8.697	8.737	8.777	8.817	8.857	8.898
220	8.938	8.978	9.018	9.058	9.099	9.139	9.179	9.220	9.260	9.300
230	9.341	9.381	9.421	9.462	9.502	9.543	9.583	9.624	9.664	9.705
240	9.745	9.786	9.826	9.867	9.907	9.948	9.989	10.029	10.070	10.111
250	10.151	10.192	10.233	10.274	10.315	10.355	10.396	10.437	10.478	10.519
260	10.560	10.600	10.641	10.682	10.723	10.764	10.805	10.846	10.887	10.928
270	10.969	11.010	11.051	11.093	11.134	11.175	11.216	11.257	11.298	11.339
280	11.381	11.422	11.463	11.504	11.546	11.587	11.628	11.669	11.711	11.752
290	11.793	11.835	11.876	11.918	11.959	12.000	12.042	12.083	12.125	12.166
300	12.207	12.249	12.290	12.332	12.373	12.415	12.456	12.498	12.539	12.581
310	12.623	12.664	12.706	12.747	12.789	12.831	12.872	12.914	12.955	12.997
320	13.039	13.080	13.122	13.164	13.205	13.247	13.289	13.331	13.372	13.414
330	13.456	13.497	13.539	13.581	13.623	13.665	13.706	13.748	13.790	13.832
340	13.874	13.915	13.957	13.999	14.041	14.083	14.125	14.167	14.208	14.250
350	14.292	14.334	14.376	14.418	14.460	14.502	14.544	14.586	14.628	14.670
360	14.712	14.754	14.796	14.838	14.880	14.922	14.964	15.006	15.048	15.090
370	15.132	15.174	15.216	15.258	15.300	15.342	15.384	15.426	15.468	15.510
380	15.552	15.594	15.636	15.679	15.721	15.763	15.805	15.847	15.889	15.931
390	15.974	16.016	16.058	16.100	16.142	16.184	16.227	16.269	16.311	16.353
400	16.395	16.438	16.480	16.522	16.564	16.607	16.649	16.691	16.733	16.776
410	16.818	16.860	16.902	16.945	16.987	17.029	17.072	17.114	17.156	17.199
420	17.241	17.283	17.326	17.368	17.410	17.453	17.495	17.537	17.580	17.622
430	17.664	17.707	17.749	17.792	17.834	17.876	17.919	17.961	18.004	18.046
440	18.088	18.131	18.173	18.216	18.258	18.301	18.343	18.385	18.428	18.470
450	18.513	18.555	18.598	18.640	18.683	18.725	18.768	18.810	18.853	18.895
460	18.938	18.980	19.023	19.065	19.108	19.150	19.193	19.235	19.278	19.320
470	19.363	19.405	19.448	19.490	19.533	19.576	19.618	19.661	19.703	19.746
480	19.788	19.831	19.873	19.916	19.959	20.001	20.044	20.086	20.129	20.172
490	20.214	20.257	20.299	20.342	20.385	20.427	20.470	20.512	20.555	20.598
500	20.640	20.683	20.725	20.768	20.811	20.853	20.896	20.938	20.981	21.024
510	21.066	21.109	21.152	21.194	21.237	21.280	21.322	21.365	21.407	21.450
520	21.493	21.535	21.578	21.621	21.663	21.706	21.749	21.791	21.834	21.876
530	21.919	21.962	22.004	22.047	22.090	22.132	22.175	22.218	22.260	22.303
540	22.346	22.388	22.431	22.473	22.516	22.559	22.601	22.644	22.687	22.729
550	22.772	22.815	22.857	22.900	22.942	22.985	23.028	23.070	23.113	23.156
560	23.198	23.241	23.284	23.326	23.369	23.411	23.454	23.497	23.539	23.582
570	23.624	23.667	23.710	23.752	23.795	23.837	23.880	23.923	23.965	24.008
580	24.050	24.093	24.136	24.178	24.221	24.263	24.306	24.348	24.391	24.434
590	24.476	24.519	24.561	24.604	24.646	24.689	24.731	24.774	24.817	24.859

续表

温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
600	24.902	24.944	24.987	25.029	25.072	25.114	25.157	25.199	25.242	25.284
610	25.327	25.369	25.412	25.454	25.497	25.539	25.582	25.624	25.666	25.709
620	25.751	25.794	25.836	25.879	25.921	25.964	26.006	26.048	26.091	26.133
630	26.176	26.218	26.260	26.303	26.345	26.387	26.430	26.472	26.515	26.557
640	26.599	26.642	26.684	26.726	26.769	26.811	26.853	26.896	26.938	26.980
650	27.022	27.065	27.107	27.149	27.192	27.234	27.276	27.318	27.361	27.403
660	27.445	27.487	27.529	27.572	27.614	27.656	27.698	27.740	27.783	27.825
670	27.867	27.909	27.951	27.993	28.035	28.078	28.120	28.162	28.204	28.246
680	28.288	28.330	28.372	28.414	28.456	28.498	28.540	28.583	28.625	28.667
690	28.709	28.751	28.793	28.835	28.877	28.919	28.961	29.002	29.044	29.086
700	29.128	29.170	29.212	29.254	29.296	29.338	29.380	29.422	29.464	29.505
710	29.547	29.589	29.631	29.673	29.715	29.756	29.798	29.840	29.882	29.924
720	29.965	30.007	30.049	30.091	30.132	30.174	30.216	30.257	30.299	30.341
730	30.383	30.424	30.466	30.508	30.549	30.591	30.632	30.674	30.716	30.757
740	30.799	30.840	30.882	30.924	30.965	31.007	31.048	31.090	31.131	31.173
750	31.214	31.256	31.297	31.339	31.380	31.422	31.463	31.504	31.546	31.587
760	31.629	31.670	31.712	31.753	31.794	31.836	31.877	31.918	31.960	32.001
770	32.042	32.084	32.125	32.166	32.207	32.249	32.290	32.331	32.372	32.414
780	32.455	32.496	32.537	32.578	32.619	32.661	32.702	32.743	32.784	32.825
790	32.866	32.907	32.948	32.990	33.031	33.072	33.113	33.154	33.195	33.236
800	33.277	33.318	33.359	33.400	33.441	33.482	33.523	33.564	33.604	33.645
810	33.686	33.727	33.768	33.809	33.850	33.891	33.931	33.972	34.013	34.054
820	34.095	34.136	34.176	34.217	34.258	34.299	34.339	34.380	34.421	34.461
830	34.502	34.543	34.583	34.624	34.665	34.705	34.746	34.787	34.827	34.868
840	34.909	34.949	34.990	35.030	35.071	35.111	35.152	35.192	35.233	35.273
850	35.314	35.354	35.395	35.435	35.476	35.516	35.557	35.597	35.637	35.678
860	35.718	35.758	35.799	35.839	35.880	35.920	35.960	36.000	36.041	36.081
870	36.121	36.162	36.202	36.242	36.282	36.323	36.363	36.403	36.443	36.483
880	36.524	36.564	36.604	36.644	36.684	36.724	36.764	36.804	36.844	36.885
890	36.925	36.965	37.005	37.045	37.085	37.125	37.165	37.205	37.245	37.285
900	37.325	37.365	37.405	37.445	37.484	37.524	37.564	37.604	37.644	37.684
910	37.724	37.764	37.803	37.843	37.883	37.923	37.963	38.002	38.042	38.082
920	38.122	38.162	38.201	38.241	38.281	38.320	38.360	38.400	38.439	38.479
930	38.519	38.558	38.598	38.638	38.677	38.717	38.756	38.796	38.836	38.875
940	38.915	38.954	38.994	39.033	39.073	39.112	39.152	39.191	39.231	39.270
950	39.310	39.349	39.388	39.428	39.467	39.507	39.546	39.585	39.625	39.664
960	39.703	39.743	39.782	39.821	39.861	39.900	39.939	39.979	40.018	40.057
970	40.096	40.136	40.175	40.214	40.253	40.292	40.332	40.371	40.410	40.449
980	40.488	40.527	40.566	40.605	40.645	40.684	40.723	40.762	40.801	40.840
990	40.879	40.918	40.957	40.996	41.035	41.074	41.113	41.152	41.191	41.230
1000	41.269	41.308	41.347	41.385	41.424	41.463	41.502	41.541	41.580	41.619

续表

温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
1010	41.657	41.696	41.735	41.774	41.813	41.851	41.890	41.929	41.968	42.006
1020	42.045	42.084	42.123	42.161	42.200	42.239	42.277	42.316	42.355	42.393
1030	42.432	42.470	42.509	42.548	42.586	42.625	42.663	42.702	42.740	42.779
1040	42.817	42.856	42.894	42.933	42.971	42.010	43.048	43.087	43.125	43.164
1050	43.202	43.240	43.279	43.317	43.356	43.394	43.432	43.471	43.509	43.547
1060	43.585	43.624	43.662	43.700	43.739	43.777	43.815	43.853	43.891	43.930
1070	43.968	44.006	44.044	44.082	44.121	44.159	44.197	44.235	44.273	44.311
1080	44.349	44.387	44.425	44.463	44.501	44.539	44.577	44.615	44.653	44.691
1090	44.729	44.767	44.805	44.843	44.881	44.919	44.957	44.995	45.033	45.070
1100	45.108	45.146	45.184	45.222	45.260	45.297	45.335	45.373	45.411	45.448
1110	45.486	45.524	45.561	45.599	45.637	45.675	45.712	45.750	45.787	45.825
1120	45.863	45.900	45.938	45.975	46.013	46.051	46.088	46.126	46.163	46.201
1130	46.238	46.275	46.313	46.350	46.388	46.425	46.463	46.500	46.537	46.575
1140	46.612	46.649	46.687	46.724	46.761	46.799	46.836	46.873	46.910	46.948
1150	46.985	47.022	47.059	47.096	47.134	47.171	47.208	47.245	47.282	47.310
1160	47.356	47.393	47.430	47.468	47.505	47.542	47.579	47.616	47.653	47.689
1170	47.726	47.763	47.800	47.837	47.874	47.911	47.948	47.985	48.021	48.058
1180	48.095	48.132	48.169	48.205	48.242	48.279	48.316	48.352	48.389	48.426
1190	48.462	48.499	48.536	48.572	48.609	48.645	48.682	48.718	48.755	48.792
1200	48.828	48.865	48.901	48.937	48.974	49.010	49.047	49.083	49.120	49.156
1210	49.192	49.229	49.265	49.301	49.338	49.374	49.410	49.446	49.483	49.519
1220	49.555	49.591	49.627	49.663	49.700	49.736	49.772	49.808	49.844	49.880
1230	49.916	49.952	49.988	50.024	50.060	50.096	50.132	50.168	50.204	50.240
1240	50.276	50.311	50.347	50.383	50.419	50.455	50.491	50.526	50.562	50.598
1250	50.633	50.669	50.705	50.741	50.776	50.812	50.847	50.883	50.919	50.954
1260	50.990	51.025	51.061	51.096	51.132	51.167	51.203	51.238	51.274	51.309
1270	51.344	51.380	51.415	51.450	51.486	51.521	51.556	51.592	51.627	51.662
1280	51.697	51.733	51.768	51.803	51.838	51.873	51.908	51.943	51.979	52.014
1290	52.049	52.084	52.119	52.154	52.189	52.224	52.259	52.294	52.329	52.364
1300	52.398	52.433	52.468	52.503	52.538	52.573	52.608	52.642	52.677	52.712
1310	52.747	52.781	52.816	52.851	52.886	52.920	52.955	52.989	53.024	53.059
1320	53.093	53.128	53.162	53.197	53.232	53.266	53.301	53.335	53.370	53.404
1330	53.439	53.473	53.507	53.542	53.576	53.611	53.645	53.679	53.714	53.748
1340	53.782	53.817	53.851	53.885	53.920	53.954	54.988	54.022	54.057	54.091
1350	54.125	54.159	54.193	54.228	54.262	54.296	54.330	54.364	54.398	54.432
1360	54.466	54.501	54.535	54.569	54.603	54.637	54.671	54.705	54.739	54.773
1370	54.807	54.841	54.875							

(四) 铜-康铜热电偶分度表

(参考端温度为0℃)

温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
-270	-6.258									
-260	-6.232	-6.236	-6.239	-6.242	-6.245	-6.248	-6.251	-6.253	-6.255	-6.256
-250	-6.181	-6.187	-6.193	-6.198	-6.204	-6.209	-6.214	-6.219	-6.224	-6.228
-240	-6.105	-6.114	-6.122	-6.130	-6.138	-6.146	-6.153	-6.160	-6.167	-6.174
-230	-6.007	-6.018	-6.028	-6.039	-6.049	-6.059	-6.068	-6.078	-6.087	-6.096
-220	-5.889	-5.901	-5.914	-5.926	-5.938	-5.950	-5.962	-5.973	-5.985	-5.996
-210	-5.753	-5.767	-5.782	-5.795	-5.809	-5.823	-5.836	-5.850	-5.863	-5.876
-200	-5.603	-5.619	-5.634	-5.650	-5.665	-5.680	-5.695	-5.710	-5.724	-5.739
-190	-5.439	-5.456	-5.473	-5.489	-5.506	-5.522	-5.539	-5.555	-5.571	-5.587
-180	-5.261	-5.279	-5.297	-5.315	-5.333	-5.351	-5.369	-5.387	-5.404	-5.421
-170	-5.069	-5.089	-5.109	-5.128	-5.147	-5.167	-5.186	-5.205	-5.223	-5.242
-160	-4.865	-4.886	-4.907	-4.928	-4.948	-4.969	-4.989	-5.010	-5.030	-5.050
-150	-4.648	-4.670	-4.693	-4.715	-4.737	-4.758	-4.780	-4.801	-4.823	-4.844
-140	-4.419	-4.442	-4.466	-4.489	-4.512	-4.535	-4.558	-4.581	-4.603	-4.626
-130	-4.177	-4.202	-4.226	-4.251	-4.275	-4.299	-4.323	-4.347	-4.371	-4.395
-120	-3.923	-3.949	-3.974	-4.000	-4.026	-4.051	-4.077	-4.102	-4.127	-4.152
-110	-3.656	-3.684	-3.711	-3.737	-3.764	-3.791	-3.818	-3.844	-3.870	-3.897
-100	-3.378	-3.407	-3.435	-3.463	-3.491	-3.519	-3.547	-3.574	-3.602	-3.629
-90	-3.089	-3.118	-3.147	-3.177	-3.206	-3.235	-3.264	-3.293	-3.321	-3.350
-80	-2.788	-2.818	-2.849	-2.879	-2.909	-2.939	-2.970	-2.999	-3.029	-3.057
-70	-2.475	-2.507	-2.539	-2.570	-2.602	-2.633	-2.664	-2.695	-2.726	-2.757
-60	-2.152	-2.185	-2.218	-2.250	-2.283	-2.315	-2.348	-2.380	-2.412	-2.444
-50	-1.819	-1.853	-1.886	-1.920	-1.953	-1.987	-2.020	-2.053	-2.087	-2.120
-40	-1.475	-1.510	-1.544	-1.579	-1.614	-1.648	-1.682	-1.717	-1.751	-1.785
-30	-1.121	-1.157	-1.192	-1.228	-1.263	-1.299	-1.334	-1.370	-1.405	-1.440
-20	-0.757	-0.794	-0.830	-0.867	-0.903	-0.940	-0.976	-1.013	-1.049	-1.085
-10	-0.383	-0.421	-0.458	-0.496	-0.534	-0.571	-0.608	-0.646	-0.683	-0.720
0	-0.000	-0.039	-0.077	-0.116	-0.154	-0.193	-0.231	-0.269	-0.307	-0.345
0	0.000	0.039	0.078	0.117	0.156	0.195	0.234	0.273	0.312	0.351
10	0.391	0.430	0.470	0.510	0.549	0.589	0.629	0.669	0.709	0.749
20	0.789	0.830	0.870	0.911	0.951	0.992	1.032	1.073	1.114	1.155
30	1.196	1.237	1.279	1.320	1.361	1.403	1.444	1.486	1.528	1.569
40	1.611	1.653	1.695	1.738	1.780	1.822	1.865	1.907	1.950	1.992
50	2.035	2.078	2.121	2.164	2.207	2.250	2.294	2.337	2.380	2.424
60	2.467	2.511	2.555	2.599	2.643	2.687	2.731	2.775	2.819	2.864
70	2.908	2.953	2.997	3.042	3.087	3.131	3.176	3.221	3.266	3.312
80	3.357	3.402	3.447	3.493	3.538	3.584	3.630	3.676	3.721	3.767
90	3.813	3.859	3.906	3.952	3.998	4.044	4.091	4.137	4.184	4.231
100	4.277	4.324	4.371	4.418	4.465	4.512	4.559	4.607	4.654	4.701
110	4.749	4.796	4.844	4.891	4.939	4.987	5.035	5.083	5.131	5.179

续表

温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
120	5.227	5.275	5.324	5.372	5.420	5.469	5.517	5.566	5.615	5.663
130	5.712	5.761	5.810	5.859	5.908	5.957	6.007	6.056	6.105	6.155
140	6.204	6.254	6.303	6.353	6.403	6.452	6.502	6.552	6.602	6.652
150	6.702	6.753	6.803	6.853	6.903	6.954	7.004	7.055	7.106	7.156
160	7.207	7.258	7.309	7.360	7.411	7.462	7.513	7.564	7.615	7.666
170	7.718	7.769	7.821	7.872	7.924	7.975	8.027	8.079	8.131	8.183
180	8.235	8.287	8.339	8.391	8.443	8.495	8.548	8.600	8.652	8.705
190	8.757	8.810	8.863	8.915	8.968	9.021	9.074	9.127	9.180	9.233
200	9.286	9.339	9.392	9.446	9.499	9.553	9.606	9.659	9.713	9.767
210	9.820	9.874	9.928	9.982	10.036	10.090	10.144	10.198	10.252	10.306
220	10.360	10.414	10.469	10.523	10.578	10.632	10.687	10.741	10.796	10.851
230	10.905	10.960	11.015	11.070	11.125	11.180	11.235	11.290	11.345	11.401
240	11.456	11.511	11.566	11.622	11.677	11.733	11.788	11.844	11.900	11.956
250	12.011	12.067	12.123	12.179	12.235	12.291	12.347	12.403	12.459	12.515
260	12.572	12.628	12.684	12.741	12.797	12.854	12.910	12.967	13.024	13.080
270	13.137	13.194	13.251	13.307	13.364	13.421	13.478	13.535	13.592	13.650
280	13.707	13.764	13.821	13.879	13.936	13.993	14.051	14.108	14.166	14.223
290	14.281	14.339	14.396	14.454	14.512	14.570	14.628	14.686	14.744	14.802
300	14.860	14.918	14.976	15.034	15.092	15.151	15.209	15.267	15.326	15.384
310	15.443	15.501	15.560	15.619	15.677	15.736	15.795	15.853	15.912	15.971
320	16.030	16.089	16.148	16.207	16.266	16.325	16.384	16.444	16.503	16.562
330	16.621	16.681	16.740	16.800	16.859	16.919	16.978	17.038	17.097	17.157
340	17.217	17.277	17.336	17.396	17.456	17.516	17.576	17.636	17.696	17.757
350	17.816	17.877	17.937	17.997	18.057	18.118	18.178	18.238	18.299	18.359
360	18.420	18.480	18.541	18.602	18.662	18.723	18.784	18.845	18.905	18.966
370	19.027	19.088	19.149	19.210	19.271	19.332	19.393	19.455	19.516	19.577
380	19.638	19.699	19.761	19.822	19.883	19.945	20.006	20.068	20.129	20.191
390	20.252	20.314	20.376	20.437	20.499	20.560	20.622	20.684	20.746	20.807
400	20.869									

（五）铂铑 13-铂热电偶分度表

（参考端温度为 0℃）

工作端温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
0	0.000	0.006	0.011	0.017	0.022	0.028	0.033	0.039	0.044	0.050
10	0.055	0.061	0.066	0.072	0.078	0.084	0.089	0.095	0.101	0.106
20	0.112	0.118	0.124	0.130	0.136	0.142	0.148	0.154	0.160	0.166
30	0.172	0.178	0.184	0.190	0.196	0.203	0.209	0.215	0.221	0.228
40	0.234	0.249	0.254	0.260	0.265	0.271	0.276	0.282	0.287	0.293
50	0.298	0.305	0.311	0.318	0.324	0.331	0.337	0.344	0.350	0.357
60	0.363	0.370	0.377	0.383	0.390	0.397	0.404	0.411	0.417	0.424
70	0.431	0.438	0.445	0.452	0.459	0.466	0.472	0.479	0.486	0.493
80	0.500	0.507	0.514	0.522	0.529	0.536	0.543	0.550	0.558	0.565
90	0.572	0.579	0.587	0.594	0.601	0.609	0.616	0.623	0.630	0.638
100	0.645	0.653	0.660	0.668	0.675	0.683	0.691	0.698	0.706	0.713
110	0.721	0.729	0.736	0.744	0.752	0.760	0.767	0.775	0.783	0.790
120	0.798	0.806	0.814	0.822	0.830	0.838	0.845	0.853	0.861	0.869
130	0.877	0.885	0.893	0.901	0.909	0.917	0.925	0.933	0.941	0.949
140	0.957	0.965	0.973	0.982	0.990	0.998	1.006	1.014	1.023	1.031
150	1.039	1.047	1.055	1.064	1.072	1.080	1.088	1.096	1.105	1.113
160	1.121	1.129	1.138	1.146	1.155	1.163	1.171	1.180	1.188	1.197
170	1.205	1.214	1.222	1.231	1.239	1.248	1.256	1.265	1.273	1.282
180	1.290	1.299	1.307	1.316	1.325	1.334	1.342	1.351	1.360	1.368
190	1.377	1.386	1.395	1.403	1.412	1.421	1.430	1.439	1.447	1.456
200	1.465	1.474	1.483	1.491	1.500	1.509	1.518	1.527	1.535	1.544
210	1.553	1.562	1.571	1.580	1.589	1.598	1.607	1.616	1.625	1.634
220	1.643	1.652	1.661	1.670	1.679	1.689	1.698	1.707	1.716	1.725
230	1.734	1.743	1.752	1.762	1.771	1.780	1.789	1.798	1.808	1.817
240	1.826	1.835	1.844	1.853	1.862	1.872	1.881	1.890	1.900	1.909
250	1.917	1.926	1.936	1.945	1.955	1.964	1.973	1.983	1.992	2.002
260	2.011	2.021	2.030	2.040	2.049	2.059	2.068	2.078	2.087	2.097
270	2.100	2.116	2.125	2.135	2.144	2.154	2.163	2.173	2.182	2.192
280	2.201	2.211	2.220	2.230	2.240	2.249	2.259	2.268	2.278	2.287
290	2.297	2.307	2.316	2.326	2.336	2.346	2.355	2.365	2.375	2.384
300	2.394	2.404	2.414	2.423	2.433	2.443	2.453	2.463	2.472	2.482
310	2.492	2.502	2.512	2.521	2.531	2.541	2.551	2.561	2.570	2.580
320	2.590	2.600	2.610	2.620	2.630	2.640	2.649	2.659	2.669	2.679
330	2.689	2.699	2.709	2.719	2.729	2.739	2.749	2.759	2.769	2.779
340	2.789	2.799	2.809	2.819	2.829	2.839	2.849	2.859	2.869	2.879
350	2.889	2.899	2.909	2.919	2.929	2.940	2.950	2.960	2.970	2.980
360	2.990	3.000	3.010	3.020	3.030	3.041	3.051	3.061	3.071	3.081
370	3.091	3.101	3.111	3.122	3.132	3.142	3.152	3.162	3.173	3.183
380	3.193	3.203	3.213	3.224	3.234	3.244	3.254	3.264	3.275	3.285
390	3.295	3.305	3.316	3.326	3.336	3.347	3.357	3.367	3.377	3.388

续表

工作端温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
400	3.398	3.408	3.419	3.429	3.439	3.450	3.460	3.470	3.480	3.491
410	3.501	3.512	3.522	3.533	3.543	3.554	3.564	3.575	3.585	3.596
420	3.606	3.617	3.627	3.638	3.648	3.659	3.669	3.680	3.690	3.701
430	3.711	3.722	3.732	3.743	3.753	3.764	3.774	3.785	3.795	3.806
440	3.816	3.827	3.837	3.848	3.858	3.869	3.880	3.890	3.901	3.911
450	3.922	3.933	3.943	3.954	3.964	3.975	3.986	3.996	4.007	4.017
460	4.028	4.039	4.049	4.060	4.070	4.081	4.091	4.102	4.112	4.123
470	4.133	4.144	4.154	4.165	4.176	4.187	4.197	4.208	4.219	4.229
500	4.454	4.465	4.476	4.486	4.497	4.508	4.519	4.530	4.540	4.551
510	4.562	4.573	4.584	4.595	4.606	4.617	4.627	4.638	4.649	4.660
520	4.671	4.682	4.688	4.704	4.715	4.726	4.737	4.748	4.759	4.770
530	4.781	4.792	4.803	4.814	4.825	4.837	4.848	4.859	4.870	4.881
540	4.892	4.903	4.914	4.925	4.936	4.948	4.959	4.970	4.981	4.992
550	5.003	5.014	5.025	5.036	5.047	5.059	5.070	5.081	5.092	5.103
560	5.114	5.125	5.136	5.147	5.158	5.170	5.181	5.192	5.203	5.214
570	5.225	5.236	5.247	5.259	5.270	5.281	5.292	5.303	5.315	5.326
580	5.337	5.348	5.359	5.370	5.381	5.939	5.404	5.415	5.426	5.437
590	5.448	5.459	5.471	5.482	5.493	5.505	5.516	5.527	5.538	5.550
600	5.561	5.572	5.584	5.595	5.607	5.618	5.629	5.641	5.652	5.664
610	5.675	5.687	5.698	5.710	5.721	5.733	5.744	5.756	5.767	5.779
620	5.790	5.802	5.813	5.825	5.836	5.848	5.859	5.871	5.882	5.894
630	5.905	5.916	5.928	5.939	5.951	5.962	5.973	5.985	5.996	6.008
640	6.019	6.031	6.042	6.054	6.065	6.077	6.088	6.100	6.111	6.123
650	6.134	6.146	6.157	6.169	6.180	6.192	6.203	6.215	6.226	6.238
660	6.249	6.261	6.272	6.284	6.295	6.307	6.318	6.330	6.341	6.353
670	6.364	6.376	6.387	6.399	6.411	6.423	6.434	6.446	6.458	6.469
680	6.481	6.493	6.504	6.516	6.528	6.540	6.551	6.563	6.575	6.586
690	6.598	6.610	6.621	6.633	6.645	6.657	6.668	6.680	6.692	6.703
700	6.715	6.727	6.739	6.750	6.762	6.774	6.786	6.798	6.809	6.821
710	6.833	6.845	6.857	6.869	6.881	6.893	6.904	6.916	6.928	6.940
720	6.952	6.964	6.976	6.988	7.000	7.012	7.023	7.035	7.047	7.059
730	7.071	7.083	7.095	7.106	7.118	7.130	7.142	7.154	7.165	7.177
740	7.189	7.201	7.213	7.225	7.237	7.249	7.261	7.273	7.285	7.297
750	7.309	7.321	7.333	7.345	7.357	7.369	7.381	7.393	7.405	7.417
760	7.429	7.441	7.453	7.465	7.477	7.490	7.502	7.514	7.526	7.538
770	7.550	7.562	7.574	7.586	7.598	7.611	7.623	7.635	7.647	7.659
780	7.671	7.683	7.695	7.708	7.720	7.732	7.744	7.756	7.769	7.781
790	7.793	7.805	7.818	7.830	7.842	7.855	7.867	7.879	7.891	7.904
800	7.916	7.928	7.941	7.953	7.965	7.978	7.990	8.002	8.014	8.027
810	8.039	8.051	8.063	8.076	8.088	8.100	8.112	8.124	8.137	8.149
820	8.161	8.173	8.180	8.198	8.211	8.223	8.235	8.248	8.260	8.273

续表

工作端温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
830	8.285	8.297	8.310	8.322	8.335	8.347	8.359	8.372	8.384	8.397
840	8.409	8.422	8.434	8.447	8.459	8.472	8.484	8.497	8.509	8.522
850	8.534	8.547	8.559	8.572	8.584	8.597	8.609	8.622	8.634	8.647
860	8.659	8.672	8.684	8.697	8.709	8.722	8.734	8.747	8.759	8.772
870	8.784	8.797	8.809	8.822	8.834	8.847	8.860	8.872	8.885	8.897
880	8.910	8.923	8.935	8.948	8.960	8.973	8.985	8.998	9.010	9.023
890	9.035	9.048	9.060	9.073	9.085	9.098	9.111	9.124	9.137	9.149
900	9.162	9.175	9.188	9.200	9.213	9.226	9.239	9.252	9.264	9.277
910	9.290	9.303	9.316	9.328	9.341	9.354	9.367	9.380	9.492	9.405
920	9.418	9.431	9.443	9.456	9.469	9.482	9.494	9.507	9.520	9.532
930	9.545	9.558	9.571	9.583	9.596	9.609	9.622	9.635	9.647	9.660
940	9.673	9.686	9.699	9.712	9.725	9.738	9.750	9.763	9.776	9.789
950	9.802	9.815	9.828	9.841	9.854	9.867	9.879	9.892	9.905	9.918
960	9.931	9.944	9.957	9.970	9.983	9.997	10.010	10.023	10.036	10.043
970	10.062	10.075	10.088	10.101	10.114	10.128	10.141	10.154	10.167	10.180
980	10.193	10.206	10.219	10.232	10.245	10.258	10.271	10.284	10.297	10.310
990	10.323	10.336	10.349	10.363	10.376	10.389	10.402	10.415	10.429	10.442
1000	10.455	10.468	10.481	10.494	10.507	10.521	10.534	10.547	10.560	10.573
1010	10.580	10.599	10.612	10.625	10.638	10.652	10.665	10.678	10.691	10.704
1020	10.717	10.730	10.744	10.757	10.771	10.784	10.797	10.811	10.824	10.838
1030	10.851	10.864	10.878	10.891	10.905	10.918	10.931	10.945	10.958	10.972
1040	10.985	10.998	11.012	11.025	11.039	11.052	11.065	11.079	11.092	11.106
1050	11.119	11.133	11.146	11.160	11.173	11.187	11.200	11.214	11.227	11.241
1060	11.254	11.268	11.281	11.295	11.308	11.322	11.335	11.349	11.362	11.376
1070	11.389	11.403	11.416	11.430	11.443	11.457	11.470	11.484	11.497	11.511
1080	11.524	11.538	11.551	11.565	11.579	11.593	11.606	11.620	11.634	11.647
1090	11.661	11.675	11.688	11.702	11.715	11.729	11.743	11.756	11.770	11.783
1100	11.797	11.811	11.824	11.838	11.852	11.866	11.879	11.893	11.907	11.920
1110	11.934	11.948	11.961	11.975	11.988	12.002	12.016	12.029	12.043	12.056
1120	12.070	12.084	12.097	12.111	12.124	12.138	12.152	12.165	12.179	12.192
1130	12.206	12.220	12.234	12.247	12.261	12.275	12.289	12.303	12.316	12.330
1140	12.344	12.349	12.364	12.378	12.393	12.408	12.423	12.438	12.452	12.467
1150	12.482	12.496	12.510	12.523	12.537	12.551	12.565	12.579	12.592	12.606
1160	12.620	12.634	12.648	12.661	12.675	12.689	12.703	12.717	12.730	12.744
1170	12.758	12.772	12.785	12.799	12.813	12.827	12.840	12.854	12.868	12.881
1180	12.895	12.909	12.923	12.936	12.950	12.964	12.978	12.992	13.005	13.019
1190	13.033	13.047	13.061	13.074	13.088	13.102	13.116	13.130	13.143	13.157
1200	13.171	13.185	13.199	13.213	13.227	13.241	13.254	13.268	13.282	13.296
1210	13.310	13.324	13.338	13.351	13.365	13.379	13.393	13.407	13.420	13.434
1220	13.448	13.462	13.476	13.490	13.504	13.518	13.531	13.545	13.559	13.573
1230	13.587	13.601	13.615	13.628	13.642	13.656	13.670	13.684	13.697	13.711
1240	13.725	13.739	13.753	13.767	13.781	13.795	13.808	13.822	13.836	13.850

续表

工作端温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
1250	13.864	13.878	13.892	13.906	13.920	13.934	13.947	13.961	13.975	13.989
1260	14.003	14.017	14.031	14.044	14.058	14.072	14.086	14.100	14.113	14.127
1270	14.141	14.155	14.169	14.183	14.197	14.211	14.224	14.238	14.252	14.266
1280	14.280	14.294	14.308	14.322	14.336	14.350	14.363	14.377	14.391	14.405
1290	14.419	14.433	14.447	14.461	14.475	14.489	14.502	14.516	14.530	14.544
1300	14.558	14.572	14.586	14.599	14.613	14.627	14.641	14.655	14.668	14.682
1310	14.696	14.710	14.724	14.737	14.751	14.765	14.779	14.793	14.806	14.820
1320	14.834	14.848	14.862	14.876	14.890	14.904	14.917	14.931	14.945	14.959
1330	14.973	14.987	15.001	15.015	15.029	15.043	15.057	15.071	15.085	15.099
1340	15.113	15.127	15.140	15.154	15.167	15.181	15.195	15.208	15.222	15.235
1350	15.249	15.263	15.277	15.291	15.305	15.319	15.332	15.346	15.360	15.374
1360	15.388	15.402	15.416	15.430	15.444	15.458	15.471	15.485	15.499	15.513
1370	15.527	15.541	15.555	15.568	15.582	15.596	15.610	15.624	15.637	15.651
1380	15.665	15.679	15.693	15.706	15.720	15.734	15.748	15.762	15.775	15.789
1390	15.803	15.817	15.831	15.845	15.859	15.873	15.886	15.900	15.914	15.928
1400	15.942	15.956	15.970	15.984	15.998	16.012	16.025	16.039	16.053	16.067
1410	16.081	16.095	16.108	16.122	16.136	16.150	16.163	16.177	16.191	16.204
1420	16.218	16.232	16.246	16.260	16.274	16.288	16.302	16.316	16.330	16.344
1430	16.358	16.372	16.386	16.399	16.413	16.427	16.441	16.455	16.468	16.482
1440	16.496	16.510	16.524	16.537	16.551	16.565	16.579	16.593	16.606	16.620
1450	16.634	16.648	16.662	16.676	16.690	16.704	16.717	16.731	16.745	16.759
1460	16.773	16.787	16.801	16.814	16.828	16.842	16.856	16.870	16.883	16.897
1470	16.911	16.925	16.939	16.953	16.967	16.981	16.994	17.008	17.022	17.036
1480	17.050	17.064	17.077	17.091	17.104	17.118	17.132	17.145	17.159	17.172
1490	17.186	17.200	17.214	17.228	17.242	17.256	17.269	17.283	17.297	17.311
1500	17.325	17.330	17.353	17.366	17.380	17.394	17.408	17.422	17.435	17.449
1510	17.463	17.477	17.490	17.504	17.518	17.532	17.545	17.559	17.573	17.586
1520	17.600	17.614	17.627	17.641	17.655	17.669	17.682	17.696	17.710	17.723
1530	17.737	17.751	17.764	17.778	17.792	17.806	17.819	17.833	17.847	17.860
1540	17.874	17.888	17.902	17.915	17.929	17.943	17.957	17.971	17.984	17.998
1550	18.012	18.026	18.039	18.053	18.066	18.080	18.094	18.107	18.121	18.134
1560	18.148	18.162	18.175	18.189	18.202	18.210	18.230	18.243	18.257	18.270
1570	18.284	18.298	18.311	18.325	18.339	18.353	18.366	18.380	18.394	18.407
1580	18.421	18.435	18.448	18.462	18.475	18.489	18.503	18.516	18.530	18.543
1590	18.557	18.571	18.585	18.598	18.612	18.626	18.640	18.654	18.667	18.681
1600	18.695	18.709	18.722	18.736	18.749	18.763	18.776	18.790	18.803	18.817
1610	18.830	18.844	18.858	18.871	18.885	18.900	18.913	18.927	18.940	18.954
1620	18.968	18.982	18.996	19.009	19.023	19.037	19.050	19.064	19.078	19.091
1630	19.105	19.119	19.132	19.146	19.159	19.173	19.186	19.200	19.213	19.227
1640	19.240	19.254	19.267	19.281	19.294	19.308	19.321	19.335	19.348	19.362
1650	19.375	19.389	19.402	19.416	19.429	19.443	19.456	19.470	19.483	19.497
1660	19.510	19.524	19.538	19.551	19.565	19.579	19.593	19.607	19.620	19.634
1670	19.648	19.662	19.675	19.689	19.702	19.716	19.729	19.743	19.756	19.770
1680	19.783	19.797	19.810	19.824	19.837	19.851	19.865	19.878	19.892	19.905
1690	19.919									

（六）镍铬-考铜热电偶分度表

（参考端温度为 0℃）

工作端温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
-50	-3.11									
-40	-2.50	-2.56	-2.62	-2.68	-2.72	-2.81	-2.87	-2.93	-2.99	-3.05
-30	-1.89	-1.95	-2.01	-2.07	-2.13	-2.20	-2.26	-2.32	-2.38	-2.44
-20	-1.27	-1.33	-1.39	-1.46	-1.52	-1.58	-1.64	-1.70	-1.77	-1.83
-10	-0.64	-0.70	-0.77	-0.83	-0.89	-0.96	-1.02	-1.08	-1.14	-1.21
-0	-0.00	-0.06	-0.13	-0.19	-0.26	-0.32	-0.38	-0.46	-0.51	-0.53
+0	0.00	0.07	0.13	0.20	0.26	0.33	0.39	0.46	0.52	0.59
10	0.65	0.72	0.78	0.85	0.91	0.98	1.05	1.11	1.18	1.24
20	1.31	1.38	1.44	1.51	1.57	1.64	1.70	1.77	1.84	1.91
30	1.98	2.05	2.12	2.18	2.25	2.32	2.38	2.45	2.52	2.59
40	2.66	2.73	2.80	2.87	2.94	3.00	3.07	3.14	3.21	3.28
50	3.35	3.42	3.49	3.56	3.63	3.70	3.77	3.84	3.91	3.98
60	4.05	4.12	4.19	4.26	4.33	4.41	4.48	4.55	4.62	4.69
70	4.76	4.83	4.90	4.98	5.05	5.12	5.20	5.27	5.34	5.41
80	5.48	5.56	5.63	5.70	5.78	5.85	5.92	5.99	6.07	6.14
90	6.21	6.29	6.36	6.43	6.51	6.58	6.65	6.73	6.80	6.87
100	6.95	7.03	7.10	7.17	7.25	7.32	7.40	7.47	7.54	7.62
110	7.69	7.77	7.84	7.91	7.99	8.06	8.13	8.21	8.28	8.35
120	8.43	8.50	8.53	8.65	8.73	8.80	8.88	8.95	9.03	9.10
130	9.18	9.25	9.33	9.40	9.48	9.55	9.63	9.70	9.78	9.85
140	9.93	10.00	10.08	10.16	10.23	10.31	10.38	10.46	10.54	10.61
150	10.69	10.77	10.85	10.92	11.00	11.08	11.15	11.23	11.31	11.38
160	11.46	11.54	11.62	11.69	11.77	11.85	11.93	12.00	12.08	12.16
170	12.24	12.32	12.40	12.48	12.55	12.63	12.71	12.79	12.87	12.95
180	13.03	13.11	13.19	13.27	13.36	13.44	13.52	13.60	13.68	13.76
190	13.84	13.92	14.00	14.08	14.16	14.25	14.34	14.42	14.50	14.58
200	14.66	14.74	14.82	14.90	14.98	15.06	15.14	15.22	15.30	15.38
210	15.48	15.56	15.64	15.72	15.80	15.89	15.97	16.05	16.13	16.21
220	16.30	16.38	16.46	16.54	16.62	16.71	16.79	16.86	16.95	17.03
230	17.12	17.20	17.28	17.37	17.45	17.53	17.62	17.70	17.78	17.87
240	17.95	18.03	18.11	18.19	18.28	18.36	18.44	18.52	18.60	18.68
250	18.76	18.84	18.92	19.01	19.09	19.17	19.26	19.34	19.42	19.51
260	19.59	19.67	19.75	19.84	19.92	20.00	20.09	20.17	20.25	20.34
270	20.42	20.50	20.58	20.66	20.74	20.83	20.91	20.99	21.07	21.15
280	21.24	21.32	21.40	21.49	21.57	21.65	21.73	21.82	21.90	21.98
290	22.07	22.15	22.23	22.32	22.40	22.48	22.57	22.65	22.73	22.81
300	22.90	22.98	23.07	23.15	23.23	23.32	23.40	23.49	23.57	23.66
310	23.74	23.83	23.91	24.00	24.08	24.17	24.25	24.34	24.42	24.51
320	24.59	24.68	24.76	24.85	24.93	25.02	25.10	25.19	25.27	25.36
330	25.44	25.53	25.61	25.70	25.78	25.86	25.95	26.03	26.12	26.21
340	26.30	26.38	26.47	26.55	26.64	26.73	26.81	26.90	26.98	26.07
350	27.15	27.24	27.32	27.41	27.49	27.58	27.66	27.75	27.83	27.92
360	28.01	28.10	28.19	28.27	28.36	28.45	28.54	28.62	28.71	28.80
370	28.88	28.97	29.06	29.14	29.23	29.32	29.40	29.49	29.58	29.66
380	29.75	29.83	29.92	30.00	30.09	30.17	30.26	30.34	30.43	30.52
390	30.61	30.70	30.79	30.87	30.96	31.05	31.13	31.22	31.30	31.39
400	31.48	31.57	31.66	31.74	31.83	31.92	32.00	32.09	32.18	32.26

续表

工作端温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热电动势/mV									
410	32.34	32.43	32.52	32.60	32.69	32.78	32.86	32.95	33.04	33.13
420	33.21	33.30	33.39	33.49	33.56	33.65	33.73	33.82	33.90	33.99
430	34.07	34.16	34.25	34.33	34.42	34.51	34.60	34.68	34.77	34.85
440	34.94	35.03	35.12	35.20	35.29	35.38	35.46	35.55	35.64	35.72
450	35.81	35.90	35.98	36.07	36.15	36.24	36.33	36.41	36.50	36.58
460	36.67	36.76	36.84	36.93	37.02	37.11	37.19	37.28	37.37	37.45
470	37.54	37.63	37.71	37.80	37.89	37.98	38.06	38.15	38.24	38.32
480	38.41	38.50	38.58	38.67	38.76	38.85	38.93	39.02	39.11	39.19
490	39.28	39.37	39.45	39.54	39.63	39.72	39.80	39.89	39.98	40.06
500	40.15	40.24	40.32	40.41	40.50	40.59	40.67	40.76	40.85	40.93
510	41.02	41.11	41.20	41.28	41.37	41.46	41.55	41.64	41.72	41.81
520	41.90	41.99	42.08	42.16	42.25	42.34	42.43	42.52	42.60	42.69
530	42.78	42.87	42.96	43.05	43.14	43.23	43.32	43.41	43.49	43.57
540	43.67	43.75	43.84	43.93	43.02	44.11	44.19	44.28	44.37	43.46
550	44.55	44.64	44.73	44.82	44.91	44.99	45.08	45.17	45.26	45.35
560	45.44	45.53	45.62	45.71	45.80	45.89	45.97	46.06	46.15	46.24
570	46.33	46.42	46.51	46.60	46.69	46.78	46.86	46.95	47.04	47.13
580	47.22	47.31	47.40	47.49	47.58	47.67	47.75	47.84	47.93	48.02
590	48.11	48.20	48.29	48.38	48.47	48.56	48.65	48.74	48.83	48.91
600	49.01	49.10	49.18	49.27	49.36	49.45	49.54	49.63	49.71	49.80
610	49.89	49.98	50.07	50.15	50.24	50.32	50.41	50.50	50.58	50.67
620	50.76	50.85	50.94	51.02	51.11	51.20	51.29	51.38	51.46	51.55
630	51.64	51.73	51.81	51.90	51.99	52.08	52.16	52.25	52.34	52.42
640	52.51	52.60	52.69	52.77	52.86	52.95	53.04	53.13	53.21	53.30
650	53.39	53.48	53.56	53.65	53.74	53.83	53.91	54.00	54.09	54.17
660	54.26	54.35	54.43	54.52	54.60	54.69	54.77	54.86	54.95	55.03
670	55.12	55.21	55.29	55.38	55.47	55.56	55.64	55.73	55.82	55.91
680	56.00	56.09	56.17	56.26	56.35	56.44	56.52	56.61	56.70	56.78
690	56.87	56.96	57.04	57.13	57.22	57.31	57.39	57.48	57.57	57.66
700	57.74	57.83	57.91	58.00	58.08	58.17	58.25	58.34	58.43	58.51
710	58.57	58.69	58.77	58.86	58.95	59.04	59.12	59.21	59.30	59.38
720	59.47	59.56	59.64	59.73	59.81	59.90	59.99	60.07	60.16	60.24
730	60.33	60.42	60.50	60.59	60.68	60.77	60.85	60.94	61.03	61.11
740	61.20	61.29	61.37	61.46	61.54	61.63	61.71	61.80	61.89	61.97
750	62.06	62.15	62.23	62.32	62.40	62.49	62.58	62.66	62.75	62.83
760	62.92	63.01	63.09	63.18	63.26	63.35	63.44	63.52	63.61	63.69
770	63.78	63.87	63.95	64.04	64.12	64.21	64.30	64.38	64.47	64.55
780	64.64	64.73	64.81	64.90	64.98	65.07	65.16	65.24	65.33	65.41
790	65.50	65.59	65.67	65.76	65.84	65.93	66.02	66.10	66.19	66.27
800	66.36									

七、常用热分析术语对照表

中　　文	英　　文	日　　文
热分析方法		
热分析	Thermal analysis	熱分析
热重法	Thermogravimetry(TG)	熱重量測定
微商热重法　导数热重法	Derivative thermogravimetry(DTG)	微分熱重量測定
差热分析	Differential thermal analysis(DTA)	示差熱分析
定量差热分析	Quantitative differential thermal analysis	定量示差熱分析
定量 DTA	Quantitative DTA	定量 DTA
差示扫描量热法	Differential scanning calorimetry(DSC)	示差走査熱量測定
功率补偿型差示扫描量热法	Power-compensation differential scanning calorimetry	入力補償示差走査熱量測定
功率补偿型 DSC	Power-compensation DSC	入力補償 DSC
热流型差示扫描量热法	Heat-flux differential scanning calorimetry	熱流束示差走査熱量測定
热流型 DSC	Heat-flux DSC	熱流束 DSC
热机械分析	Thermomechanical analysis(TMA)	熱機械分析
动态热机械法	Dynamic thermomechanometry	動的熱機械分析
扭辫分析	Torsional braid analysis	ねじり組み紐分析 トーションナルブレイドアナリシス
热膨胀法	Thermodilatometry	熱膨張測定
体热膨胀法	Volume thermodilatometry	体積熱膨張測定
线膨胀法	Linear thermodilatometry	線熱膨張測定
差示热膨胀法	Differential thermodilatometry	示差熱膨張測定
微商热膨胀法　导数热膨胀法	Derivative thermodilatometry	微分熱膨張測定
等压质量变化测定	Isobaric mass-change determination	等圧質量変化法
热微粒分析	Thermoparticulate analysis	熱粒子分析
放射热分析	Emanation thermal analysis	エマネーション熱分析
逸出气分析	Evolved gas analysis(EGA)	発生気体分析
逸出气检测	Evolved gas detection(EGD)	発生気体検知法
热电学法	Thermoelectrometry	熱電気測定
热磁学法	Thermomagnetometry	熱磁気測定
热发声法	Thermosonimetry	熱音響放出測定
热传声法	Thermoacoustimetry	熱音響測定
热光学法	Thermoptometry	熱光学測定
热光度法	Thermophotometry	熱光度測定
热发光法	Thermoluminesence	熱ルミネッセンス測定
热光谱法	Thermospectrometry	熱分光測定
热折射法	Thermorefractometry	熱屈折測定
热显微镜法	Thermomicroscopy	熱顕微鏡観察
联用技术	Multiple techniques	多重技法
同时联用技术	Simultaneous techniques	同時技法
串接联用技术	Couple dsimultaneous techniques	併用同時技法
间歇联用技术	Discontinuous simultaneous techniques	不連続同時技法
热分析仪器与实验		
热天平	Thermobalance	熱天秤,熱天びん
热电偶	Thermocouple	熱電対
测温热电偶	Temperature thermocouple	温度測定熱電対
T 热电偶	T thermocouple	T 熱電対
差热电偶	Differential thermocouple	示差熱電対
ΔT 热电偶	ΔT thermocouple	ΔT 熱電対

续表

中　　文	英　　文	日　　文
试样支持器	Sample holder	試料(容器)支持体,試料ホルダ
参比物支持器	Reference holder	基準物質(容器)支持体,基準物質ホルダ
样品支架组件	Specimen-holder assembly	検体-容器系
均温块体	Block	ブロッケ
接口	Interface	インターフェース
试样	Sample(S)	試料
参比物	Reference material(R)	基準物質
样品	Specimens	検体
温度	Temperature(T)	温度
时间	Time(t)	時間
质量	Mass(m)	質量
重量	Weight(W)	重量
气氛	Atmosphere	雰囲気
热分析曲线及其表达		
升温曲线	Heating curve	昇温曲線
升温曲线测定	Heating curve determination	昇温曲線法
升温速率	Heating rate($dT/dt, \beta$)	昇温速度
升温速率曲线	Heating-rate curve	昇温速度曲線
升温速率倒数曲线	Inverse heating-rate curve	昇温速度逆数曲線
降温曲线	Cooling curve	冷却曲線
降温曲线测定	Cooling curve determination	冷却曲線法
降温速率曲线	Cooling-rate curve	冷却速度曲線
降温速率倒数曲线	Inverse cooling-rate curve	冷却速度逆数曲線
热重曲线	Thermogravimetric curve	熱重量曲線
TG 曲线	TG curve	TG 曲線
微商热重曲线　导数热重曲线	Derivative thermogravimetric curve	微分熱重量曲綫,微分 TG 曲線
DTG 曲线	DTG curve	DTG 曲線
差热曲线	Differential thermal curve	示差熱分析曲線
DTA 曲线	DTA curve	DTA 曲線
差示扫描量热曲线	Differential scanning calorimetric curve	示差走査熱量曲線
DSC 曲线	DSC curve	DSC 曲線
热膨胀曲线	Thermodilatometric curve	熱膨張曲線
等压质量变化曲线	Isobaric mass-change curve	等圧質量変化曲線
试样质量	Mass of the sample(m_S)	試料量
平台	Plateau	プラトー
反应区间	Reaction interval	反応区間,反応間隔
反应分数	Fraction reacted(α)	反応分率
试样温度	Temperature of the sample(T_S)	試料温度
参比物温度	Temperature of the reference material(T_R)	基準物質温度
基线	Base line	ベースライン,基線
起始温度	Initial temperature(T_i)	開始温度
外推始点	Extrapolated onset	補外開始点
外推起始温度	Temperature of the extrapolated onset(T_e)	補外開始温度
终止温度	Final temperature(T_f)	終了温度
峰	Peak	ピーク
吸热	Endotherm	吸熱
吸热峰	Endothermic peak	吸熱ピーク

续表

中　　文	英　　文	日　　文
放热	Exotherm	発熱
放热峰	Exothermic peak	発熱ピーク
峰温	Temperature of the peak(T_p)	ピーク温度
峰高	Peak height	ピーク高さ
峰宽	Peak width	ピーク幅
峰面积	Peak area	ピーク面積
固态转变温度	Temperature of a solid-state transition(T_a)	固相転移温度
玻璃化温度	Glass transition temperature(T_g)	ガラス転移温度
结晶温度	Temperature of crystallization(T_c)	結晶化温度
熔融温度	Temperature of melting(T_m)	融解温度
线膨胀系数	Linear thermal expansion coefficient	線膨張率

八、常见矿物及其他无机物的熔点表

序号	名	称	化学式	熔点/℃	参考文献
1	氦	Helium	He	-272.2	9
				-272.1	4
2	氢	Hydrogen	H_2	-259.14	9
				-259.1	4
3	氖	Neon	Ne	-248.67	9
4	氟	Flourine	F_2	-219.62	9
5	氧	Oxygen	O_2	-218.4	9
6	氮	Nitrogen	N_2	-209.86	9
7	一氧化碳	Carbon monoxide	CO_2	-204.95	11
8	臭氧	Ozone	O_3	-193	10
9	氩	Argon	Ar	-189.2	9
10	氢化硅	Silicon hydrogenide	SiH_4	-185	10
11	一氧化氮	Nitrogen Monoxide	NO	-163.6	10
12	氪	Krypton	Kr	-156.6	9
13	磷化氢	Hydrogen phosphide	PH_3	-133	10
14	三氯氢硅	Trichlorosilane	$SiHCl_3$	-126.5	4
15	砷化氢	Hydrogen arsenide	AsH_3	-116.3	10
16	氯化氢	Hydrogen chloride	HCl	-114.8	10
17	二硫化碳	Carbon disulfide	CS_2	-112.8	4
18	三氯化磷	Phosphorus trichloride	PCl_3	-112	4,10
19	高氯酸	Perchloric acid	$HClO_4$	-112	10
20	氙	Xenon	Xe	-111.9	9
21	二硫化碳	Carebon disulfide	CS_2	-108.6	10
22	三氯化硼	Boron trichloride	BCl_3	-107.3	4
23	氯化亚砜	Sulfur oxychloride	$SOCl_2$	-104.5	4
24	三氧化二氮	Dinitrogen trioxide	N_2O_3	-102	10
25	氯	Chlorine	Cl_2	-100.98	9
26	七氧化二氯	Dichlorine heptaoxide	Cl_2O_7	-91.5	10
27	一氧化二氮	Dinitrogen monoxide	N_2O	-90.8	10
28	四氟化硅	Silicon tetrafluoride	SiF_4	-90.2	10
29	溴化氢	Hydrogen bromide	HBr	-88.5	10
30	硫化氢	Hydrogen sulfide	H_2S	-85.5	10
31	无水氢氟酸	Hydrofluoric acid	HF	-83.1	4,10

续表

序号	名	称	化学式	熔点/℃	参考文献
32	氯磺酸	Chlorosulfunic acid	$SO_2(OH)Cl$	-80	4
33	迭氮酸	Hydrogen trinitride	HN_3	-80	10
34	氨	Ammonia	NH_3	-77.64	11
35	二氧化硫	Sulfur dioxide	SO_2	-75.36	11
				-72.7	10
36	氡	Radon	Rn	-71	9
37	四氯化硅	Silicon tetrachloride	$SiCl_4$	-70	4,10
38	二氧化碳	Carbon dioxide	CO_2	-55.6(5.2atm)	10
39	氯化硫酰	Sulfuryl chloride	$SOCl_2$	-54.1	4
40	碘化氢	Hydrogen iodide	HI	-50.8	10
41	六氟化硫	Sulfur hexafluoride	SF_6	-50.5	4
42	四氯化锗	Germanium tetrachloride	$GeCl_4$	-49.5	4
43	四氟氧化氙	Xenon tetrafluoride	$XeOF_4$	-46.2	10
44	三溴化硼	Boron tribromide	BBr_3	-46	4
45	硝酸	Nitric acid	HNO_3	-42	4.10
46	三溴化磷	Phosphorus tribromide	PBr_3	-40	10
47	水合肼	Hydrazine hydrate	$N_2H_2 \cdot H_2O$	-40	4
48	汞	Mercury	Hg	-38.87	9
49	三氯硫磷	Phosphorus thiochloride	$PSCl_3$	-35	4
50	四氯化锡	Tin tetrachloride	$SnCl_4$	-33	10
51	四氯化钛	Titanium tetrachloride	$TiCl_4$	-25	4,10
52	四氯化碳	Carbon tetrachloride	CCl_4	-23.7	10
53	氰化氢	Hydrogen cyanide	HCN	-14	10
54	二氧化氮	Nitrogen dioxide	NO_2	-11.10	11
55	氯化亚砷	Arsenic chloride	$AsCl_3$	-8.5	10
56	溴	Bromine	Br_2	-7.2	9
57	过氧化氢	Hydrogen peroxide	H_2O_2	-0.41	10
58	水	Water	H_2O	0.000	10
59	三氯氧磷	Phosphorus oxychloride	$POCl_3$	1.25	4
60	五氯化锑	Antimony pentchloride	$SbCl_5$	2.8	10
61	磷	Phosphorus	P	4.41(α,白色)	10
62	硫酸	Sulfuric acid	H_2SO_4	10.36(100%)	10
63	碘化膦	Phosphonium iodide	PH_4I	18.5	10
64	硝酸锰	Manganous nitrate	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	25.8	4
65	铯	Caesium	Cs	28.40±0.01	10
				28.5	9
66	镓	Gallium	Ga	29.78	9
67	五氧化二氮	Dinitrogen pentoxide	N_2O_5	30.0	10
68	硝酸锌	Zinc nitrate	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	36.4	4
69	氯化亚锡	Stannous Choride	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	37.7	4
70	铷	Rubidium	Rb	38.89	9
71	硝酸钙(β)	β-Calcium nitrate	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	39.7	4
72	磷酸	Phosphoric acid	H_3PO_4	42.35	4,10
		(crystal)		42.5	11
73	硝酸钙(α)	α-Calcium nitrate	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	42.7	4

续表

序号	名	称	化学式	熔点/℃	参考文献
74	黄磷	Phosphorus yellow	P	44.1	4,9
75	三氧化硫	Suphur trioxide	SO_3	44.8	10
76	六氟化氙	Xenon hexafluoride	XeF_6	49.48	10
77	硝酸钴	Cobaltous nitrate	$Co(NO_3)_2$	55~56	4
78	硝酸镍	Nickel nitrate	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	56	4
79	氯化锰	Manganous chloride	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	58	4
80	硝酸铬	Chromium nitrate	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	60	4
81	磷酸二氢钠	Sodium phosphate monobasic	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	60	4
82	过磷酸	Perphosphoric acid	$H_4P_2O_7$	61	10
83	三碘化磷	Phosphorus triiodide	PI_3	61	10
84	过硼酸钠	Sodium perborate	$NaBO_3 \cdot 4H_2O$	63	4
85	金属钾	Potassium matallic	K	63 65	4
86			As_8Se_{92}	70	6
87	磷酸三钠	Sodium phosphate tribasic	$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	73.3~76.7	4
88	三氯化锑	Antimony trichloride	$SbCl_3$	73.4	10
89	硝酸铝	Aluminum nitrate	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	73.5	4,10
90	亚磷酸	Phosphorous acid	H_3PO_3	73.6	10
				74	4
91	氢氧化钡	Barium hydroxide	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	78	4
92	氯化钴	Cobaltous chloride	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	86($CoCl_2$)	4
93	硫酸钴	Colbalt sulfate heptahydrate	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	96.8	4
94	溴化铝	Aluminium bromide	$AlBr_3$	97.5	10
95	钠	Sodium	Na	97.81	9
				97.81±0.03	10
96	硫磺	Sulfur	S	112.8	9
				α-112.8, β-119.0, γ-120	10
97	碘	Iodine	I_2	113.5	4,9
98	氯化镁	Magnesium choride	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	116~118	4
99	氟化氢铵	Ammonium bifluoride	NH_4HF_2	124.6	4
100	二氟化氙	Xenon difluoride	XeF_2	129.03	10
101	一氯化硫	Sulfur monochloide	S_2Cl_2	135.6	4
102.	硒	Selenium	Se	144(结晶)	10
103	辰砂	Cinnabar	HgS	145(高压下)	5
104	硫氰酸氨	Ammonium thiocyante	NH_4CNS	149.6	4,10
105	盐酸羟胺	Hydroxylamine hydrochloride	NH_2OHHCl	151	4
106	铟	Indium	In	156.61	9
107	五氯化磷	Phosphorus pentachloride	PCl_5	167	4
108	硼酸	Boric acid	H_3BO_3	169±1	4
109	硝酸铵	Ammonium nitrate	NH_4NO_3	169.6	10
110	铵硝石	Ammonia niter	NH_4NO_3	169.8	11
111	硫氰化钾	Sodium potassium cyanide	KSCN	173.2	10
112			$As_{35}S_{10}Se_{35}Te_{20}$	176	6
113			$Ge_{10}As_{20}Te_{70}$	178	6

续表

序号	名	称	化学式	熔点/℃	参考文献
114	锂	Lithium	Li	179	9
				180.54	10
115	磷酸二氢铵	Ammonium phosphate monobasic	$NH_4H_2PO_4$	190	4,10
116	氯化铝	Aluminium chloride	$AlCl_3$	190(2.5atm)	10
117	铬酐	Chromium trioxide	CrO_3	196	4,10
118	氨基钠	Sodium amide	$NaNH_2$	210	4
119	硝酸银	Silver nitrate	$AgNO_3$	212	4,10
120	硫酸氢钾	Potassium bisulfate	$KHSO_4$	214	10
121	硒	Selenium	Se	217(金属)	9,10
122	氟化氢钾	Patassium bifluoride	KHF_2	225	4
123	自然锡	Tin	Sn	230	5
124	锡	Tin	Sn	231.9	8
				231.91	9
				231.9681	10
125	二氯化锡	Tin dichloride	$SnCl_2$	246	10
126	氯酸钠	Sodium Chloride	$NaClO_3$	248~261	4
127	碘汞矿	Coccinite	HgI	250	11
128	磷酸二氢钾	Potossium dihydro-phosphate	KH_2PO_4	252.6	4,10
129	氯化金	Gold chloride	$AuCl_3$	254	10
130	钋	Polonium	Po	254	9
131	硝酸锂	Lithium nitrate	$LiNO_3$	254	7
132	碳酸氢钠	Sodium bicarbonate	$NaHCO_3$	270	4
133	铋	Bismuth	Bi	271	7
				271.3	9
134	亚硝酸钠	Sodium nitrite	$NaNO_2$	271	4,10
135	硼氢化锂	Lithium borohydride	$LiBH_4$	275	10
136	氯化汞	Mercuride chloride	$HgCl_2$	276	4,10
137	五硫化二磷	Phosphorus pentasulfide	P_2S_5	280	4
138	三氯化铁	Ferric trichloride	$FeCl_3$	282	4
139	氯化锌	Zinc chloride	$ZnCl_2$	283	4,10
140	硫化亚砷	Diarsenic trisulfide	As_2S_3	300	10
141	砹	Astatine	At	302	10
142	铊	Thallium	Tl	303.5	9,10
143	铁盐	Molysite	$FeCl_3$	304	11
	(无水氯化铁)			306	10
144	钠硝石	Soda niter	$NaNO_3$	306.2	11
	(硝酸钠)	Sodium nitrate		306.8	4,10
				310	7
				314	8
145	二硫化二砷(β)		As_2S_2	307	10
146	氯化银	Silver chloride	$AgCl$	307	8
147	白砷石	Claudetite	As_2O_3	309	5

续表

序号	名称		化学式	熔点/℃	参考文献
148	雌黄	Orpiment	As_2S_3	310	4
149	雄黄	Realgar	AsS	310	5
				320	4
150	亚砷酸	Arenic trioxide	As_2O_3	312.3	4
151	氢氧化铯	Cesium hydroxide	$CsOH$	315	11
152			$Si_{25}As_{25}Te_{50}$	317	6
153	烧碱	Sodium hydroxide	$NaOH$	318.4	4,10
	(氢氧化钠)			323	11
154			$BaO\text{-}ZnO\text{-}TeO_2$	320	6
155			$Si_{15}Ge_{10}As_{25}Te_{50}$	320	6
156	镉	Cadmium	Cd	320.9	10
				321.03	9
157			$Ge_{28}Sb_{12}Se_{60}$	326	6
158	铅	Lead	Pb	327.3　327.4	9,7
				327.5　327.502	4,10
159	硝酸钾	Potassium nitrate	KNO_3	334	4,10
	(硝石)	(Niter)		337	7,11
160	二氧化硒	Selenium dioxide	SeO_2	340	4
161	硫氢化钠	Sodium hydrosulfide	$NaHS$	350	4
162	氯酸钾	Potassium chlorate	$KClO_3$	356	10
163	重铬酸钠	Sodium bichromate	$Na_2Cr_2O_7$	356.7	4
164	氢氧化钾	Potassium hydroxide	KOH	360.4	4
				360.4 ± 0.7	10
				406	11
165	超氧化钾	Potassium superoxide	KO_2	380	4
166	溴酸钠	Sodium bromate	$NaBrO_3$	381	4
167	碘化镉	Cadmium iodide	CdI_2	387	10
168	重铬酸钾	Potassium bichromate	$K_2Cr_2O_7$	398	4,10
169	焦硫酸钠	Sodium pyrosulfate	$Na_2S_2O_7$	400.9	10
170	碘化铅	Lead iodide	PbI_2	402	10
171	氯化铍	Beryllium chloride	$BeCl_2$	405	10
172	锌粉	Zinc	Zn	419, 419.4	4,9
				419.58	10
173	氯化亚铜	Cuprous chloride	$CuCl$	422	4
	(铜盐)	(Nantokite)		430	10,11
174	溴银矿	Bromargyrite	$AgBr$	430	11
	(溴化银)	Silver bromide		432	10
175	溴酸钾	Potassium bromate	$KBrO_3$	434	4
176	氟化银	Silver fluoride	AgF	435	10
177	氯化铋	Bismuth chloride	$BiCl_3$	447	10
178	碲	Tellurium	Te	449.5	9
				449.5 ± 0.3	10
179	氢氧化锂	Lithium hydroxide	$LiOH$	450	10
				471.30	11
180	过氧化钡	Barium peroxide	BaO_2	450	10

续表

序号	名	称	化学式	熔点/℃	参考文献
181	氧化硼	Boric Oxide	B_2O_3	450	11
				460	10
182	氯化银	Silver Chloride	AgCl	455	10,11
183			Ge-As-Se	460	6
184	氰化亚铜	Cuprous cyanide	CuCN	473(在 N_2 中)	4,10
185	溴化亚铜	Cuprous bromide	CuBr	492	10
186	氯铅矿	Cotunite	$PbCl_2$	495	11
187	氯化铜	Cupric chloride	$CuCl_2\cdot 2H_2O$	498	4
188	溴化铜	Cupric bromide	$CuBr_2$	498	10
189	氯化铅	Lead chloride	$PbCl_2$	501	10
190	卤砂	Salammoniac	NH_4Cl	520.20	11
191	溴化锂	Lithium bromide	LiBr	550	4
192	硫化亚锑	Antimonious sulfide	Sb_2S_3	550	10
193	碘化银	Silver iodide	AgI	552	8
		Iodargyrite		558(β)	4,10,11
194	碘酸钾	Potassium iodade	KIO_3	560	4,10
195	硝酸钙	Calcium nitrate	$Ca(NO_3)_2$	561	10
196	氰化钠	Sodium cyanide	NaCN	563.7	4,10
197	五氧化二磷	Phosphorus pentoxide	P_2O_5	569	4,11
198	硝酸锶	Strontium nitrate	$Sr(NO_3)_2$	570	4,10
199	碲铋矿	Tellurobismuthite	Bi_2Te_3	584.5	11
200	钡硝石	Nitrobarite	$Ba(NO_3)_2$	592	11
	(硝酸钡)	Barium nitrate			4
201	碘化亚铜	Cuprous iodide	CuI	605	10
202	白铁矿	Marcasite	FeS_2	605	5
203	高氯酸钾	Potossium perchlorate	$KClO_4$	610±10	4,10
204	氯化锂	Lithium chloride	LiCl	614	10
205	六偏磷酸钠	Sodium hexametaphosphate	$(NaPO_3)_6$	616	4
206	氯化铜	Copper chloride	$CuCl_2$	620	10
207	黑氯铜矿	Melanothallite	$CuCl_2$	630	11
208	偏钒酸钠	Sodium metavanadate	$NaVO_3$	630	4
209	锑	Antimony	Sb	630.5	9
				630.74	10
210	氰化钾	Potassium cyanide	KCN	634.5	10
		Manganous chloride	$MnCl_2$	650	11,7
211	钚	Plutonium	Pu	639.5±2	9
				641	10
212	镎	Neptunium	Np	640	9
				640±1	10
213	氯锰矿	Scacchite	$MnCl_2$	650	11,7,10
	(氯化锰)	Manganous chloride			
214	镁	Magnesium	Mg	651	9
215	硫酸银	Silver sulphate	Ag_2SO_4	652	8,10
216	铝	Aluminium	Al	658.8 660.1 660.37	7,9,10

续表

序号	名	称	化学式	熔点/℃	参考文献
217	碘化钠	Sodium iodide	NaI	661	4,10
218	五氧化二钒	Vanadium pentoxide	V_2O_5	670	11
219	氯化亚铁	Ferrosoferric chloride	$FeCl_2$	670~674	10
220	陨氯铁	Lawrencite	$FeCl_2$	677	11
221	氢化锂	Lithium hydrogenante	LiH	680	10
222	碘化钾	Potassium iodide	KI	681	3,10
223	钼酸钠	Sodium molybdenate	Na_2MoO_4	687	8
224	硫铋镍矿	Parkerite	$Ni_3Bi_2S_2$	688	5
225	钨酸钠	Sodium tungstate	Na_2WO_4	698	4,10
226	硫酸锰	Manganese sulfate	$MnSO_4$	700	10,11
227	镭	Radium	Ra	700	9
228	氯镁石	Chloromagnesite	$MgCl_2$	714	10,11
	(氯化镁)	Mangnesium chloride			
229	碳酸钾	Lithium carbonate	Li_2CO_3	723	10
230	钡	Barium	Ba	725	10
231	溴化钙	Calcium bromide	$CaBr_2$	730	4
232	溴化钾	Potassium bromide	KBr	734	4,10,11
233	四硼酸钠	Sodium tetraborate	$Na_2B_4O_7$	741	10
234	溴化钠	Sodium bromide	$NaBr$	747 755	10,4
235	锶	Strontium	Sr	769	9,10
236	辉铜矿	Chalcocite	Cu_2S	770	11
237	氯化钾(钾盐)	Potassium chloride	KCl	770	10
		Sylivte		771	11
				775	8
238	氟钛酸钾	Potassium fluotitanate	K_2TiF_6	780	4
239	硫镉矿	Greenockite	CdS	780	5
240	无水氯化钙	Calcium chloride	$CaCl_2$	782	4,10,11
	氯钙石	Hydrophilite			
241	辉银矿	Acanthite(Argentite)	Ag_2S	788	11
242	陨碳铁	Cohenite	Fe_3C	788	11
243	三氧化钼	Molybdenum trioxide	MoO_3	795	4,10
244	铈	Cerium	Ce	795 798±3	9,10
245	钼华	Molybdite	MoO_3	795±2	5
				801	11
246	硫化镍	Lithium sulfide	NiS	797	10
247	石盐(氯化钠)	Halite	$NaCl$	800.8	11
		Sodium chloride		801,804	8,10,4
248	碳酸锂	Lithium carbonate	Li_2CO_3	810	7
249	砷	Arsenic	As	817	9
				817(23atm)	10
250	赤铜铁矿	Delafossite	$CuFeO_2$	817	11
251	铋华	Bismite	α-Bi_2O_3	820	5
				825	11
252	氯化亚铬	Chromium dichloride	$CrCl_2$	824	10
253	镱	Ytterbium	Yb	824±5	9,10

续表

序号	名	称	化学式	熔点/℃	参考文献
254	氧化铋	Bismuth oxide	Bi_2O_3	825±3	10
255	辉银矿	Argentite	Ag_2S	825	10
256	铕	Europium	Eu	826	9
257	金属钙	Calcium Melallic	Ca	839±2	4,10
258	硫化钾	Potassium sulfide	K_2S	840	10
259	铬酸铅	Lead chromate	$PbCrO_4$	844	10
260	氯化铈	Cerium chloride	$CeCl_3$	848	4
261	纯碱、碳酸钠	Sodium corbonate	Na_2CO_3	851	4,10
				858	11
262	氟化钾	Potassium fluoride	KF	858	10
263	氯化锶	Strontium Chloride	$SrCl_2$	875	4
264	硫锡矿	Herzenbergite	SnS	880	11
265	焦磷酸钠	Sodium pyrophosphate	$N_4P_2O_7$	880	4,10
266	无水硫酸钠	Sodium sulphate anhydrous	Na_2SO_4	884	4,10
	无水芒硝	Thenardite		884	11
267	氧化铅	Lead Oxide	PbO	886	4,5
		Litharge		888,897	10,11
268	碳酸钾	Potassium carbonate	K_2CO_3	891	4,10
269	铅黄	Massicot(yellow)	PbO	897	11
270	磷酸锌	Zine phosphate	$Zn_3(PO_4)_2$	900	4
271	氧化钠	Sodium oxide	Na_2O	920	11
272	镧	Lanthanum	La	920	4
				920±5	10
273	镨	Praseodymium	Pr	931±4	10
				935	9
274	603 渗碳剂	Carburant	C	935	4
275	锗	Germanium	Ge	937.4	9
276	混合稀土金属	Rare earth metal	R	950	4
277	碲银矿	Hessite	Ag_2Te	959	11
278	银	Sillver	Ag	960.8	7,9
				961	8,11
				961.93	10
279	氯化钡	Barium chloride	$BaCl_2$	963	4,10
280	铬酸钾	Potassium chromate	K_2CrO_4	968.3	10
281	四硼酸钙	Calcium tetraborate	CaB_4O_7	987	11
282	氟化钠(氟盐)	Sodium fluoride	NaF	993	4,10
		Villiaumite		996	11
283	镅	Americium	Am	994±4	10
284	硫酸镉	Cadmium sulfate	$CdSO_4$	1000	10
285	钕	Neodymium	Nd	1010 1016	10,11
				1024	9
286	冰晶石	Cryolite	Na_3AlF_6	1012	11
287	氯化镍	Nickel chloride	$NiCl_2$	1030	11
288	碲化镉	Cadmium telluride	CdTe	1042	11
289	砷酸铅	Lead arsenate	$Pb_3(AsO_4)_2$	1042	10

续表

序号	名	称	化 学 式	熔点/℃	参考文献
290	锕	Actinium	Ac	1050	9,10
291	四氟化铀	Uranium tetrafluoride	UF_4	1057	11
292	偏硼酸钡	Barium metaborate	$Ba(BO_2)_2$	1060	4
293	金	Gold	Au	1063	9,11
				1064.43	10
294	硫酸钾(钾芒硝)	Potassium sulfate	K_2SO_4	1066	4
		Arcanite		1069	7,10,11
295	钐	Samarium	Sm	1072	9,11
				1072±5	10
296	铜	Copper	Cu	1083	9
				1083.4±0.2	10
				1083.6	11
297	二氧化锗	Germanium dioxide	GeO_2	1086±5	4
298	偏硅酸钠	Sodium metasilicate	Na_2SiO_3	1088	10,11
299	焦磷酸钾	Potassium pyrophosphate	$K_4P_2O_7$	1100	4
300	方铅矿	Galena	PbS	1112,1114	11,10
				1115	5
301	歪长石	Analbite	$NaAlSi_3O_8$	1118	11
320	高温钠长石	High albite	$NaAlSi_3O_8$	1118	11
303	二氧化锡	Tin dioxide	SnO_2	1127	4
304	铀	Uranium	U	1132	11
				1132.3　1132.3±0.8	9,10
305	三氯化铬	Chronium trichloride	$CrCl_3$	1150	4
				1150	10
306	黄铁矿	Pyrite	FeS_2	1150	5
307	斜硼钙石	Calcioborite	$Ca(BO_2)_2$	1162	11
308	硫酸铅	Lead sulfate	$PbSO_4$	1170	4,10
309	硫化钠	Sodium sulfide	Na_2S	1180	4,10
310	二硫化钼	Molybdenum disulfide	MoS_2	1185	4,10
311	硫铁矿	Troilite	FeS	1195	11
	硫化亚铁			1193~1199	10
312	硫化钡	Barium sulfide	BaS	1200	4,10
313	高温透长石	High sanidine	$KAlSi_3O_8$	1200	11
314	钾长石玻璃	Potash feldspar glass	$KAlSi_3O_8$	1200	11
315	铁橄榄石	Fayalite	Fe_2SiO_4	1217	11
316	氧化亚铜、赤铜矿	Coprous oxide	Cu_2O	1235	4
		Cuprite		1236	11
317	铁酸钙	Calcium ferrite	$CaFe_2O_4$	1237	11
318	锰	Manganese	Mn	1244	9,11
	水化			1244±3	10
319	氟化镁	Mangnesium fluoride	MgF_2	1255　1261	6,4
	(氟镁石)	Sellaite		1263	11
320	铍	Beryllium	Be	1278±5	9,10
321	蔷薇辉石	Rhodonite	$MnSiO_3$	1291	11
322	钆	Gadolinium	Gd	1311±1	10

续表

序号	名	称	化 学 式	熔点/℃	参考文献
				1312	9,11
323	二硼酸钙	Calcium diborate	$Ca_2B_2O_5$	1312	11
324	氧化铜	Cupric oxide	CuO	1326	4,10
325	磷酸钾	Potassium Phosphate	K_3PO_4	1340	10
326	锔	Curium	Cm	1340 ± 40	10
327	锰橄榄石	Tephroite	Mn_2SiO_4	1347	11
328	铽	Terbium	Tb	1356	9
				1360 ± 4	10
329	氟化钙	Calcium fluoride	CaF_2	1360	6
330	钛铁矿	Ilmenite	$FeTiO_3$	1367	11
331	方铁矿	Wustite	FeO	1372	5
			$Fe_{0.947}O$	1377	11
332	氧化亚铁	Ferrous oxide (Stoichiometric)	FeO	1377	11
333	透辉石	Diopside	$CaMg(SiO_3)_2$	1391	11
334	榍石	Sphene	$CaTiSiO_5$	1397	11
335	氟金云母	Fluorphlogopite	$KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$	1397	11
336	镝	Dysprosium	Dy	1407	9
				1409	10,11
337	硅	Silicon	Si	1410	9,10
				1412	11
338	萤石	Fluorite	CaF_2	1418	11
339	氧化亚铁	Ferrosoferric oxide	FeO	1420	10
340	氟化钙	Calcium fluoride	CaF_2	1423	10
341	β-锂辉石	β-Spodumene	$LiAlSi_2O_6$	1425	11
342	氧化锂	Lithium oxide	Li_2O	1427	11
343	铁尖晶石	Hercynite	$Fe(AlO_2)_2$	1440	11
344	硬石膏	Anhydrite	$CaSO_4$	1450	11,10
345	镍	Nickel	Ni	1453	9～11
346	镁黄长石	Akermanite	$Ca_2MgSi_2O_7$	1454	11
347	氟化稀土	Rare earth fluoride	RF_3	1460	4
348	钬	Holmium	Ho	1461	9
				1470	10,11
349	三氧化钨	Tungsten trioxide	WO_3	1472	11
				1473	10
350	铁酸二钙	Dicalcium ferrate	$Ca_2Fe_2O_5$	1477	11
351	钼酸钡	Barium molybdate	$BaMoO_4$	1480	4
352	二硫化钨	Tungsten disulfide	WS_2	> 1480	4
353	钴	Cobalt	Co	1495	9～11
354	碳酸锶	Strontium carbonate	$SrCO_3$	1497(69atm)	10
355		Niobium quinqueoxide	Nb_2O_5	1512	11
356	氧化镉	Cadmium oxide	CdO	> 1500	4
357	磷酸铝	Aluminium phosphate	$AlPO_4$	> 1500	10
358	氟化钾	Potassium fluoride	KF	1505	4
359	五氧化二铌	Niobium quinqueoxide	Nb_2O_5	1512	11

续表

序号	名	称	化　学　式	熔点/℃	参考文献
360			$ZnSe$	1520	6
361	铒	Erbium	Er	1522	10,11
362	钇	Yttrium	Y	1523 ± 5	10
				1526	11
363	硫锰矿	Alabandite	MnS	1530	11
364	铁	Iron	Fe	1535	9,10
365	钪	Scandium	Sc	1539	9~11
366	假硅辉石	Pseudowollastonite	$CaSiO_3$	1544	11
367	次黑铁矾矿	Paramontroseite	V_2O_4	1545	11
368	铥	Thulium	Tm	1545	9,11
				1545 ± 15	10
369	钛酸锂	Lithium titanate	Li_2TiO_3	1547	11
370	钯	Palladium	Pd	1552	9~11
371	斜顽辉石	Clinoenstatite	$MgSiO_3$	1557	11
372	钙长石玻璃	Anorthite glass	$CaAl_2Si_2O_8$	1557	11
373	钙长石	Anorthite	$CaAl_2Si_2O_8$	1557	11
374	氧化铁	Ferric oxide	Fe_2O_3	1565	10
375	硫酸钡	Barium sulfate	$BaSO_4$	1580	4,10
376	钙铝黄长石	Gehlenite	$Ca_2Al_2SiO_7$	1590	11
377	磁铁矿	Magnetite	Fe_3O_4	1597	11
378	镤	Protactinium	Pa	< 1600	10
379	偏铝酸钙	Calcium metaaluminate	$Ca(AlO_2)_2$	1600	11
380	硫酸锶	Strontium sulfate	$SrSO_4$	1605	9
381	赤铁矿	Hematite	Fe_2O_3	1622	11
382	镁钛矿	Geikielite	$MgTiO_3$	1630	11
383	锡石(二氧化锡)	Cassiterite	SnO_2	1630	11
384	氧化锰	Manganous oxide	MnO	1650	10
385	镥	Lutecium	Lu	1652	9
				1656 ± 5	10
				1663	11
386	钛	Titanium	Ti	1660 ± 10	10
				1675	9
				1670	11
387	鳞石英	Tridymite	SiO_2	1670	4
388	磷酸钙	Calcium phosphate	$Ca_3(PO_4)_2$	1670	10
389	七氧化四钛	Tetratitanium heptoxide	Ti_4O_7	1677	11
390	方石英	Cristobalite	SiO_2	1710	4
				1713 ± 5	10
				1723	11
391	氧化钛	Titaninum monoxide	TiO	1750	11
392	铂	Platinum	Pt	1769	9,11
				1712	10
393	碳酸钡	Barium carbonate	$BaCO_3(\alpha)$	1740(90atm)	10
394	钍	Thorium	Th	1750	10
				1755	11

续表

序号	名	称	化　学　式	熔点/℃	参考文献
395	硫化镉	Cadmium sulfide	CdS	1750(100atm)	10
396	五氧化三钛	Trititanium pentoxide	Ti_3O_5	1777	11
397	方锰矿	Manganosite	MnO	1781	11
398	五氧化二钽	Tantalum pentoxide	Ta_2O_5	1785	11
399	偏高岭石	Metakaolinite	$Al_2Si_2O_7$	1785	4
400	一氧化钒	Vanadium monoxide	VO	1790	11
401	氧化钴	Cobalt oxide	CoO	1805	11
402	金红石	Rutile	TiO_2	1830	11
403	三氧化二钛	Dititanium trioxide	Ti_2O_3	1842	11
404	方锰石	Manganosite	MnO	1850	5
405	硫化锌	Zinc sulfide	ZnS	1850(150atm)	10
406	锆	Zirconium	Zr	1852	9,11
				1852±2	10
407	铬	Chromium	Cr	1857,1857±20	11,10
				1890	9
408	莫来石	Mullite	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1860	11
409	五氧化二钽	Tantalum pentoxide	Ta_2O_5	1872±10	4
410	二碳化铬	Chromium dicarbonide	Cr_3C_2	1890	6
411	镁橄榄石	Forsterite	Mg_2SiO_4	1890	11
412	钒	Vanadium	V	1890±10	9,10
				1902	11
413	四氮化硅	Silicon tetranitride	Si_3N_4	1900	6
414	氧化钕	Neodyium	Nd_2O_3	1900	4
415	二氧化铌	Niobium dioxide	NbO_2	1902	11
416	钙钛矿	Perovskite	$CaTiO_3$	1915	11
417	氧化钡	Barium oxide	BaO	1918	10
418	一氧化钴	Cobalfaus monoxide	CoO	1935	4
419	一氧化铌	Niobium monoxide	NbO	1937	11
420	铑	Rhodium	Rh	1960	11
				1966,1966±3	9,10
421	红锌矿	Zincite	ZnO	1969	11
422	氧化亚铕	Sub-europium oxide	EuO	1974	11
423	γ-绿镍矿、氧化镍	Bunsenite Nickel monoxide	NiO	1984	11,4
424	硼化钼	Molybdenum boride	Mo_2B	2000	6
425	氧化铕	Europium oxide	Eu_2O_3	2002	11
426	氧化钡	Barium oxide	BaO	2013	11
427	γ-三氧化二铝	Aluminium oxide(γ)	Al_2O_3	2018	11
428	氮化钒	Vanadium nitride	VN	2030	6
429	氧化镨	Praseodymium oxide	$PrO_{1.833}$	2042	11
430	氧化铝	Aluminum oxide	Al_2O_3	2045	4,10
				2050	6
431	刚玉	Corundum	Al_2O_3	2072	11
432	碳化硅	Silicon carbonide	$SiC(\beta)$	2100	6
433	三氧化二镨	Praseodymium sesquioxide	Pr_2O_3	2127	11

续表

序号	名	称	化学式	熔点/℃	参考文献
434	斜硅钙石	Larnite	Ca_2SiO_4	2130	11
435	尖晶石	Spinel	$MgAl_2O_4$	2135	11
436	三氧化二铈	Cerium sesquioxide	Ce_2O_3	2142	11
437	锝	Technetium	TC	2172	10
438	硼化钼	Molybdenum boride	MoB	2180	6
439	氧化钕	Neodymium oxide	Nd_2O_3	2211	11
440	氧化镧	Lanthanum oxide	La_2O_3	2217	11
441	铪	Hafnium	Hf	2227	11
				2227 ± 20	10
442	钌	Ruthenium	Ru	2250	9,11
				2310	10
443	氧化钐	Samarium oxide	Sm_2O_3	2262	4,11
444	绿铬矿(三氧化二铬)	Eskolaite	Cr_2O_3	2265	5
		Chromium sesquioxide		2266 ± 25	10,4
				2330	11
445	氧化铽	Terbium sesquioxide	Tb_2O_3	2292	11
446	硼	Borom	B	2300	4,9,10
447	电石	Calcium carbide	CaC_2	2300	4
448	氧化镧	Lanthanum oxide	La_2O_3	2307	4
449	氧化钆	Gadolinium oxide(monoclinic)	Gd_2O_3	2330 ± 20	4
				2322	11
450	碳化硼	Boron carbide	B_4C	2350	4
451	氧化镝	Dysprosium oxide	Dy_2O_3	2352	11
452	氧化钬	Holmium oxide	Ho_2O_3	2362	11
453	氧化镱	Ytterbium oxide	Yb_2O_3	2372	11
454	氧化铒	Erbium oxide	Er_2O_3	2387	11
455	氧化铥	Thulium oxide	Tm_2O_3	2392	11
456	铍石	Bromellite	BeO	2408	11
457	氧化锶	Strontium oxide	SrO	2420	11
				2430	10
458	铱	Iridium	Ir	2443	9,11
				2410	10
459	氧化铍	Beryllium oxide	BeO	2447	11
460	碳化硼	Boron carbide	B_4C	2450	6
461	氮化铝	Aluminium nitride	AlN	2450	6
462	钷	Promethium	Pm	2460	10
463	氧化镥	Lutetium oxide	Lu_2O_3	2467	11
464	铌	Niobium	Nb	2467	11
				2468 ± 10	9,10
465	氧化铍(铍石)	Beryllium oxide	BeO	2530	6
		Bromellite		2530 ± 30	5
466	石灰	Calcium oxide	CaO	2570 ± 10	5
				2580	11
				2614	10
467	氧化铈	Cerium dioxide	CeO_2	2600	4
468	碳化硅	Sillicon carbide	SiC(α)	2600	6
469	钼	Molybdenum	Mo	2610	9

续表

序号	名	称	化学式	熔点/℃	参考文献
				2617	10,11
470	碳化钍	Thorium carbonide	ThC	2625	6
471	氮化钍	Thorium nitride	ThN	2630	6
472	二氧化锆	Zirconium dioxide	ZrO_2	2715	4
473	二硼化铬	Chromium doboride	CrB_2	2760	6
474	氧化镁	Magnesium oxide	MgO	2800	4
				2852	10
475	碳化钒	Vanadium carbonide	VC	2830	6
476	斜锆石	Baddeleyite	ZrO_2	2850	11
477	方镁石	Periclase	MgO	2852	11
478	碳化二钨	Ditungsten carbonide	W_2C	2860	6
479	碳化钨	Tungsten carbonide	WC	2865	6
480	沥青铀矿	Uraninite	UO_2	2878	11
481	二氧化铪	Hafnium oxide	HfO_2	2900	11
482	硼化铌	Niobium boride	NbB	>2900	6
483	石灰	Lime	CaO	2927	11
484	氮化锆	Zirconium monnitride	ZrN	2930	6
485	方镁石	Periclase	MgO	2940	5
486	斜锆石	Baddeleyite	ZrO_2	2950	5
487	氮化钛	Titanium monnitride	TiN	2950	6
488	二硼化钛	Titanium diboride	TiB_2	2980	6
489	钽粉	Tantalum	Ta	2996	4,9,10
490	二硼化钽	Tantalum diboride	TaB_2	3000	6
491	氮化硼	Boron nitride	BN	3000	6
492	锇	Osmium	Os	3000±10	9
				3027	11
				3045±30	10
493	二硼化锆	Zirconium diboride	ZrB_2	3040	6
494	二硼化铪	Hafnium diboride	HfB_2	3040	6
495	氮化钽	Tantalum monnitride	TaN	3100	6
496	碳化钛	Titanium carbonide	TiC	3160	6
497	铼	Rhenium	Re	3180	9~11
498	方钍矿(石)	Thorianite	ThO_2	3200	5
				3220	11
				3220±5	10
499	氧化钍	Thorium oxide	ThO_2	3300	4
500	氮化铪	Hafnium nitride	HfN	3310	6
501	钨	Tungsten	W	3380	9
				3407	8
				3140±20	7
502	碳化铌	Niobium carbonide	NbC	3500	3
503	C-晶须	Carbon	C	3500	3
504	碳	Carbon	C	>3500	6
505	石墨,无定形	Graphite	C	>3500	7
506	碳化锆	Zirconium carbonide	ZrC	3570	3
507	碳化铪	Hafnium carbonide	HfC	3887	3
510	金刚石	Diamond	C	4000	1

九、常见有机化合物的熔点表[10]

名　称	化　学　式	熔点/℃
一氧化碳	CO	-205.06
丙烷	$CH_3CH_2CH_3$	-189.69
1-丁烯	$CH_3CH_2CH{=}CH_2$	-185.35
丙烯	$CH_3CH{=}CH_2$	-185.25
乙烷	C_2H_6	-183.3
甲烷	CH_4	-182.48
甲基环丙烷	$CH_3\underline{CHCH_2CH_2}$ (环)	-177.2
乙烯	CH_2CH_2	-169.15
氟乙烯	CH_2CHF	-160.5
二氟二氯甲烷	CF_2Cl_2	-158
氯乙烯	CH_2CHCl	-153.8
2-戊烯	$CH_3CH_2CH{=}CHCH_3$	-151.39
乙烯酮	CH_2CO	-151
异戊二烯,2-甲基-1,3-丁二烯	$CH_2{=}CHC(CH_3){=}CH_2$	-146
重氮甲烷	CH_2N_2	-145
乙硫醇	C_2H_5SH	-144.4
四氟乙烯	CF_2CF_2	-142.5
异丁烯,2-甲基丙烯	$(CH_3)_2C{=}CH_2$	-140.35
1-己烯	$CH_3(CH_2)_3CH{=}CH_2$	-139.82
溴乙烯	CH_2CHBr	-139.54
顺式-2-丁烯	$CH_3CH{=}CHCH_3$	-138.91
甲醚	CH_3OCH_3	-138.5
丁烷	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	-138.35
1-戊烯	$CH_3(CH_2)_2CH{=}CH_2$	-138
2-氯(代)戊烷	$CH_3(CH_2)_2CHClCH_3$	-137
四乙基铅	$Pb(CH_2CH_3)_4$	-136.8
氯乙烷	CH_3CH_2Cl	-136.4
1,2-丁二烯	$CH_3CH{=}C{=}CH_2$	-136.19
丙二烯	$CH_2{=}C{=}CH_2$	-136
环戊烯	C_5H_8	-135.076
3-氯-1-丙烯	$CH_2{=}CHCH_2Cl$	-134.5
2-硝基甲烷	$CH_3CH_2CH(NO_2)CH_3$	-132
1-己炔	$CH_3(CH_2)_3C{\equiv}CH$	-131.9
2-氯丁烷	$CH_3CH_2CHClCH_3$	-131.3
异丙硫醇	$(CH_3)_2CHSH$	-130.54
正戊烷	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	-129.12
丙烯醇	$CH_2{=}CHCH_2OH$	-129
环丙烷	$CH_2{-}CH_2$, CH_2 (环)	-127.6
1-丙醇,正丙醇	$CH_3CH_2CH_2OH$	-126.5
1-丁炔	$CH_3CH_2C{\equiv}CH$	-125.72
1-氯丁烷	$CH_3(CH_2)_3Cl$	-123.1
甲硫醇	CH_3SH	-123
1-氯丙烷	$CH_3CH_2CH_2Cl$	-122.8
1,1-二氯乙烯,偏二氯乙烯	CH_2CCl_2	-122.1
乙烯苯甲醚	$CH_2{=}CHOCH_3$	-122
(二)丙醚	$(CH_3CH_2CH_2)_2O$	-122
乙醛	CH_3CHO	-121
庚烯	C_7H_{14}	-119
烯丙基溴,3-溴-1-丙烯	$CH_2{=}CHCH_2Br$	-119.4
溴乙烷	CH_3CH_2Br	-118.6
光气	$COCl_2$	-118
乙醇	C_2H_5OH	-117.3
三甲胺	$(CH_3)_3N$	-117.2
2-氯丙烷,异丙氯	$CH_3CHClCH_3$	-117.18
乙醚	$(C_2H_5)_2O$	-116.2
1-丁硫醇	$CH_3(CH_2)_3SH$	-115.67
2-丁醇	$CH_3CH_2CHOHCH_3$	-114.7
三乙胺	$N(CH_2CH_3)_3$	-114.7
丙硫醇	$CH_3CH_2CH_2SH$	-113.3
1-溴丁烷	$CH_3(CH_2)_3Br$	-112.4
2,2,3-三甲基戊烷	$(CH_3)_3CCH(CH_3)CH_3CH_3$	-112.27
乙酰氯	CH_3COCl	-112
丁腈	$CH_3CH_2CH_2CN$	-112
2-溴丁烷	$CH_3CH_2CHBrCH_3$	-111.9
二硫化碳	CS_2	-111.53
环氧乙烷	$CH_2{-}CH_2$, O (环)	-111
一氟三氯甲烷	$CFCl_3$	-111
戊酰氯	$CH_3(CH_2)_3COCl$	-110.0
1-溴丙烷	$CH_3CH_2CH_2Br$	-109.85
1,3-丁二烯	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	-108.91
四氢呋喃,四氢化氧杂茂	$(CH_2CH_2)_2O$	-108.56
碘乙烷	CH_3CH_2I	-108
异丁醇,2-甲基-1-丙醇	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	-108
1-硝基丙烷	$CH_3CH_2CH_2NO_2$	-108
2,2,4-三甲戊烷 异辛烷	$(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$	-107.38
甲乙硫醚,甲硫基乙烷	$CH_3SC_2H_5$	-105.91
反式-2-丁烯	$CH_3CH{=}CHCH_3$	-105.55
3-氯(代)戊烷	$(CH_3CH_2)_2CHCl$	-105
乙硫醚,二乙硫	$(C_2H_5)_2S$	-103.9
环己烯	C_6H_{10}	-103.5

续表

名称	化学式	熔点/℃
1-碘丁烷	$CH_3(CH_2)_3I$	-103
丙炔	$CH_3C\equiv CH$	-101.5
1-碘丙烷	$CH_3CH_2CH_2I$	-101.3
2-戊炔	C_5H_8	-101
丁酸乙酯	$CH_3(CH_2)_2CO_2C_2H_5$	-100.8
1,2-二氯丙烷	$CH_3CHClCH_2Cl$	-100.44
丙苯	$C_6H_5CH_2CH_2CH_3$	-99.5
烯丙基-3-碘,碘-1-丙烯	$CH_2=CHCH_2I$	-99.3
甲酸甲酯	HCO_2CH_3	-99
1-氯(代)戊烷	$CH_3(CH_2)_4Cl$	-99
丁醛	$CH_3CH_2CH_2CHO$	-99
甲硫醚	$(CH_3)_2S$	-98.27
乙酸甲酯	$CH_3CO_2CH_3$	-98.1
一氯甲烷	CH_3Cl	-97.73
环-1,3-戊二烯茂	C_5H_6	-97.2
乙酰溴	CH_3COBr	-96
异丙苯,枯烯	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	-96
丙酮	CH_3COCH_3	-95.35
异丙胺	$(CH_3)_2CHNH_2$	-95.2
二氯甲烷	CH_2Cl_2	-95.1
正己烷	C_6H_{14}	-95
甲苯	$C_6H_5CH_3$	-95
乙苯	$C_6H_5CH_2CH_3$	-94.97
硝基乙酯	$C_2H_5ONO_2$	-94.6
丙酰氯	C_2H_5COCl	-94
1-氯己烷	$C_6H_{13}Cl$	-94.0
甲醇	CH_3OH	-93.9
环戊烷,茂烷	C_5H_{10}	-93.879
一溴甲烷	CH_3Br	-93.6
甲胺	CH_3NH_2	-93.5
乙酸乙烯酯	$CH_3CO_2CH=CH_2$	-93.2
二甲胺	$(CH_3)_2NH$	-93
丙腈,乙基腈	C_2H_5CN	-92.89
甲醛	CH_2O	-92
戊醛	$CH_3(CH_2)_3CHO$	-91.5
(正)庚烷	C_7H_{16}	-90.61
2-碘丙烷,异丙碘	CH_3CHICH_3	-90.1
1-戊炔	C_5H_8	-90.0
正丁醇,1-丁醇	$CH_3(CH_2)_3OH$	-89.53
2-丙醇,异丙醇	$CH_3CHOHCH_3$	-89.5
2-溴丙烷,异丙溴	$CH_3CHBrCH_3$	-89.0
环-1,3-己二烯	C_6H_8	-89
丁酰氯	$CH_3(CH_2)_2COCl$	-89
丙酸甲酯	$C_2H_5CO_2CH_3$	-87.5
1,3-戊二烯	$CH_3CH=CH-CH=CH_2$	-87.47
丙烯醛	$CH_2=CHCHO$	-86.95
2-丁酮,甲基乙基酮	$CH_3CH_2COCH_3$	-86.35
异丙醚	$[(CH_3)_2CH]_2O$	-85.89
氧杂茂,呋喃	$CH=CH-CH=CH$ ——O——	-85.65
硫氰酸乙酯	C_2H_5SCN	-85.5
三甲膦	$(CH_3)_3P$	-85.3~-84.3
乙二醇甲醚	$HOCH_2CH_2OCH_3$	-85.1
丁酸甲酯	$CH_3(CH_2)_2CO_2CH_3$	-84.8
1-溴己烷	$C_6H_{13}Br$	-84.7
3-丁烯腈	$CH_2=CHCH_2CN$	-84
乙酸乙酯	$CH_3CO_2C_2H_5$	-83.578
丙烯腈	$CH_2=CHCN$	-83.5
1-丙胺	$CH_3CH_2CH_2NH_2$	-83
硝酸甲脂	CH_3ONO_2	-82.3
丙醛	CH_3CH_2CHO	-81
乙胺	$C_2H_5NH_2$	-81
氰酸	$HOCN$	-81~-79
1-庚炔	$CH_3(CH_2)_4C\equiv CH$	-81
乙炔	$CH\equiv CH$	-80.8
氯甲酸乙酯	$ClCO_2C_2H_5$	-80.6
甲酸乙酯	$HCO_2C_2H_5$	-80.5
1,2-二氯乙烯	$CHClCHCl$	-80.5(顺) -50(反)
己腈	$CH_3(CH_2)_4CN$	-80.3
正戊醇,1-戊醇	$CH_3(CH_2)_4OH$	-79
2-戊酮	$CH_3CH_2CH_2COCH_3$	-77.8
丁酸酐	$(CH_3CH_2CH_2CO)_2O$	-75
丙烯酸甲酯	$CH_2=CHCO_2CH_3$	< -75
(反式)巴豆醛	$CH_3CH=CHCHO$	-74
丙酸乙酯	$CH_3CH_2CO_2C_2H_5$	-73.9
乙酸酐	$(CH_3CO)_2O$	-73.1
1,1,2-三氯乙烯	$CHClCCl_2$	-73
羟乙腈	$HOCH_2CN$	< -72
异丁腈	$(CH_3)_2CHCN$	-71.5
丙烯酸乙酯	$C_5H_8O_2$	-71.2
氯乙醇	CH_2ClCH_2OH	-67.5
一碘甲烷	CH_3I	-66.45
异丁醛	$(CH_3)_2CHCHO$	-65.9
三氯硝基甲烷	CCl_3NO_2	-64.5
N-乙基苯胺	$C_6H_5NHCH_2CH_3$	-63.5
三氯甲烷	$CHCl_3$	-63.5
丙二酸二甲酯	$CH_2(CO_2CH_3)_2$	-61.9
N,*N*-二甲基甲酰胺	$HCON(CH_3)_2$	-60.48
1,3-丙二醇	HOC_3H_6OH	< -60
乙二醇二甲醚	$CH_3O(CH_2)_2OCH_3$	-58
三氯乙醛	CCl_3CHO	-57.5
N-甲基苯胺,甲基替苯胺	$C_6H_5NHCH_3$	-57

续表

名称	化学式	熔点/℃
2-己酮	$CH_3CO(CH_2)_3CH_3$	-57
(正)辛烷	C_8H_{18}	-56.79
二氧化碳	CO_2	-56.6 (527kPa)
己醛	$CH_3(CH_2)_4CHO$	-56
环庚烯	C_7H_{12}	-56
α-蒎烯	$C_{10}H_{15}$	-55
二溴甲烷	CH_2Br_2	-52.5
乙酸苄酯	$CH_3CO_2CH_2C_6H_5$	-51.5
环戊酮	$(CH_2CH_2)_2CO$	-51.3
(正)壬烷	C_9H_{20}	-51
硝基乙烷	$CH_3CH_2NO_2$	-50
环丁烷	$CH_2—CH_2$ | | $CH_2—CH_2$	-50
1,4-环己二烯	C_6H_8	-49.2
丙二酸二乙酯	$CH_2(CO_2CH_2CH_3)_2$	-48.9
3-氯-1,2-环氧丙烷	$CH_2ClCH—CH_2$ \ / O	-48
二乙胺	$(C_2H_5)_2NH$	-48
丙炔醇	$CH≡CCH_2OH$	-48
甲基丙烯酸甲酯	$CH_2=C—CO_2CH_3$ | CH_3	-48
间二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	-47.87
间氯甲苯	$C_6H_4ClCH_3$	-47.8
1-己醇	$C_6H_{13}OH$	-46.7
异丁酸	$(CH_3)_2CHCO_2H$	-46.1
磷酸三甲酯	$(CH_3O)_3PO$	-46(稳态) -62(非稳态)
乙腈	CH_3CN	-45.72
氯苯	C_6H_5Cl	-45.6
丙酸酐	$(CH_3CH_2CO)_2O$	-45
苯乙炔	$C_6H_5C≡CH$	-44.8
1,3,5-三甲苯	$C_6H_3(CH_3)_3$	-44.7
氯丙酮	$CH_2ClCOCH_3$	-44.5
双丙酮醇	$(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3$	-44
氯代环己烷	$C_6H_{11}Cl$	-43.9
1,2,4-三甲苯	$C_6H_3(CH_3)_3$	-43.8
(正)庚醛	$CH_3(CH_2)_5CHO$	-43.3
萘烷,十氢化萘	$C_{10}H_{18}$	(顺)-43.26 (反)-31.47
碳酸二乙酯	$(CH_3CH_2O)_2CO$	-43
氮杂苯,吡啶	C_5H_5N	-42
乳腈,2-羟基丙腈	$CH_3CHOHCN$	-40
间溴甲苯	$C_4H_4BrCH_3$	-39.8
二丙胺	$(CH_3CH_2CH_2)_2NH$	-39.6
苯氯甲烷,苄基氯	$C_6H_5CH_2Cl$	-39
α-呋喃甲醛,糠醛	C_4H_3OCHO	-38.7
乙二酸二乙酯	$(CO_2C_2H_5)_2$	-38.5
硫杂茂,噻吩	$CH=CH—CH=CH$ └——S——┘	-38.25
苯甲醚,甲氧基苯	$C_6H_5OCH_3$	-37.5
1,4-二氯丁烷	$CH_2ClCH_2CH_2CH_2Cl$	-37.3
溴丙酮	$CH_2BrCOCH_3$	-36.5
丁二炔	$HC≡C—C≡CH$	-36.4
1,1,2,2-四氯乙烷	$CHCl_2CHCl_2$	-36
1,2-二氯乙烷,二氯化乙烷	CH_2ClCH_2Cl	-35.36
邻氯甲苯	$C_6H_4ClCH_3$	-35.1
3-丁烯酸	$CH_2=CHCH_2CO_2H$	-35
苯甲酸乙酯	$C_6H_5CO_2CH_2CH_3$	-34.6
(正)庚醇	$CH_3(CH_2)_6OH$	-34.1
(正)戊酸	$CH_3(CH_2)_3CO_2H$	-33.83
丁炔	$CH_3C≡C—CH_3$	-32.26
氯乙酸甲酯	$CH_2ClCO_2CH_3$	-32.12
硫酸二甲酯	$(CH_3O)_2SO_2$	-31.75
碘苯	C_6H_5I	-31.27
溴苯	C_6H_5Br	-30.82
苯乙烯	$C_6H_5CH=CH_2$	-30.63
间甲苯胺	$CH_3C_6H_4NH_2$	-30.4
硫酸乙酯	$C_2H_5O_3SH$	< -30
(正)癸烷	$C_{10}H_{22}$	-29.7
苯乙醚	$C_6H_5OCH_2CH_3$	-29.5
丁酮肟	NOH ‖ $CH_3CCH_2CH_3$	-29.5
丁醛肟	$CH_3CH_2CH_2CHNOH$	-29.5
戊二腈	$NC(CH_2)_3CN$	-29
五氯乙烷	$CHCl_2CCl_3$	-29
氰	C_2N_2	-27.9
邻溴甲苯	$C_6H_4BrCH_3$	-27.73
苯乙醇	$C_6H_5CH_2CH_2OH$	-27
苯甲醛,苦杏仁油	C_6H_5CHO	-26
二苯硫,苯硫醚	$(C_6H_5)_2S$	-25.9
1,2,3-三甲苯	$C_6H_3(CH_3)_3$	-25.37
邻二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	-25.18
二乙醇胺	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	-25
间-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	-24.7
硫酸二乙酯	$(C_2H_5)_2SO_4$	-24.5
苯甲酰溴	C_6H_5COBr	-24
苯乙腈,苄基腈	$C_6H_5CH_2CN$	-23.8
乙酰丙酮,戊间二酮	$CH_3COCH_2COCH_3$	-23
四氯化碳	CCl_4	-22.99
乙二醇二硝酸酯	$(CH_2ONO_2)_2$	-22.3
1-甲萘,α-甲萘	$C_{10}H_7CH_3$	-22

续表

名称	化学式	熔点/℃
丙酸	$CH_3CH_2CO_2H$	-20.8
丁二酸二乙酯	$(CH_2CO_2CH_2CH_3)_2$	-20.6
四氯乙烯	CCl_2CCl_2	-19
环戊醇	$(CH_2CH_2)_2CHOH$	-19
1-己胺	$CH_3(CH_2)_5NH_2$	-19
丙酮合氰化氢,2-甲基-2-羟基丙腈	$(CH_3)_2C(OH)CN$	-19
(正)庚胺	$C_7H_{15}NH_2$	-18
三氯乙酸甲酯	$CCl_3CO_2CH_3$	-17.5
硝基甲烷	CH_3NO_2	-17
邻二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	-17.0
(正)辛醇	$CH_3(CH_2)_7OH$	-16.7
新戊烷,季戊烷	$(CH_3)_4C$	-16.55
二氯甲基苯	$C_6H_5CHCl_2$	-16.5
环己酮	$C_6H_{10}O$	-16.4
氮杂萘,喹啉	C_9H_7N	-15.6
苄醇,苯甲醇	$C_6H_5CH_2OH$	-15.3
三氟醋酸	CF_3CO_2H	-15.25
苯硫酚	C_6H_5SH	-14.8
邻甲苯胺	$CH_3C_6H_4NH_2$	-14.7(稳态)
邻氯苯胺	$C_6H_4ClNH_2$	-14
氢氰酸	HCN	-13.24
苯甲腈	C_6H_5CN	-13
苯甲酸甲酯	$C_6H_5CO_2CH_3$	-12.3
环庚烷	C_7H_{14}	-12
1,2-乙二醇甘醇	$HOCH_2CH_2OH$	-11.5
一缩二乙二醇,二甘油	$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$	-10.5
间氯苯胺	$C_6H_4ClNH_2$	-10.3
邻硝基甲苯	$C_6H_4(NO_2)CH_3$	-9.55
六氢吡啶,氮己烷	$C_5H_{11}N$	-9
氯乙酰乙酸乙酯	$CH_2ClCOCH_2CO_2C_2H_5$	-8
庚酸	$CH_3(CH_2)_5CO_2H$	-7.5
肉桂醛,β-苯丙烯醛(反式)	$C_6H_5CH{=}CHCHO$	-7.5
间二溴苯	$C_6H_4Br_2$	-7
邻羟基苯甲醛,水杨醛	$C_6H_4(OH)CHO$	-7
双乙烯酮	$CH_3COCH{=}C{=}O$	-6.5
1,2-二溴乙烯	$CHBrCHBr$	-6.5(顺)
苯胺	$C_6H_5NH_2$	-6.3
1-壬醇	$CH_3(CH_2)_8OH$	-5.5
三甘醇	$(CH_2OCH_2CH_2OH)_2$	-5
环辛四烯	C_8H_8	-4.68
正丁酸	$CH_3CH_2CH_2CO_2H$	-4.62
苯溴甲烷	$C_6H_5CH_2Br$	-3~-1
丁二酮,双乙酰	$CH_3COCOCH_3$	-2.4
1-氯萘,α-氯萘	$C_{10}H_7Cl$	-2.3
(正)己酸	$CH_3(CH_2)_2CO_2H$	-2~-1.5
间甲氧基苯胺	$C_6H_4(NH_2)OCH_3$	-1~1
苯甲酰氯	C_6H_5COCl	0
1,1,2,2-四溴乙烷	$CHBr_2CHBr_2$	0
邻苯二甲酸二甲酯	$C_6H_4(CO_2CH_3)_2$	0~2
过乙酸,过醋酸	CH_3CO_3H	0.1
1,6-己二腈	$(CH_2CH_2CN)_2$	1
N,*N*-二甲苯胺	$C_6H_5N(CH_3)_2$	2.45
甲酰胺	$HCONH_2$	2.55
苯	C_6H_6	5.5
邻溴苯酚	$C_6H_4Br(OH)$	5.6
硝基苯	$C_6H_5NO_2$	5.7
二碘甲烷	CH_2I_2	6.1
邻甲氧基苯胺	$C_6H_4(NH_2)OCH_3$	6.22
环己烷	C_6H_{12}	6.55
1,2-二溴-3-氯丙烷	$C_3H_5Br_2Cl$	6.7
1-癸醇	$CH_3(CH_2)_9OH$	7
邻二溴苯	C_6H_4Br	7.1
对氯甲苯	$C_6H_4ClCH_3$	7.5
2,3-丁二醇	$CH_3CHOHCHOHCH_3$	7.6
三溴甲烷	$CHBr_3$	8.3
甲酸,蚁酸	$HCOOH$	8.4
1,2-乙二胺	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	8.5
邻氯苯酚	$C_6H_4Cl(OH)$	9.0
1,2-二溴乙烷,二溴化乙烷	CH_2BrCH_2Br	9.79
邻甲苯磺酰氯	$CH_3C_6H_4SO_2Cl$	10.2
氨基乙醇	H_2NCH_2OH	10.3
间甲苯酚	$CH_3C_6H_4OH$	11.5
1,4-二氧杂环己烷,二噁烷	$C_4H_8O_2$	11.8
(正)壬酸	$CH_3(CH_2)_7CO_2H$	12.24
丙烯酸	$CH_2{=}CHCO_2H$	13
甘油三硝酸酯,硝化甘油	$(O_2NO)_3C_3H_5$	13(稳态) 2(非稳态)
二氯乙硫醚,芥子气	$(ClCH_2CH_2)_2S$	13~14
对二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	13.26
二氯乙酸	$CHCl_2CO_2H$	13.2
丙酮酸	CH_3COCO_2H	13.6
四硝基甲烷	$C(NO_2)_4$	14.2
环辛烷	$(CH_2)_8$	14.3
苯磺酰氯	$C_6H_5SO_2Cl$	14.5
乙二醛	$(CHO)_2$	15
(顺式)2-丁烯酸	$CH_3CH{=}CHCO_2H$	15.5
间硝基甲苯	$C_6H_4(NO_2)CH_3$	16
邻苯二甲酰氯	$C_6H_4(COCl)_2$	16
苯甲醛腙,苄腙	$C_6H_5CH{=}NNH_2$	16
乙酸,醋酸	CH_3CO_2H	16.604

续表

名　称	化　学　式	熔点/℃
不旋乳酸，丙醇酸	$CH_3CHOHCO_2H$	18
二甲基亚砜	$(CH_3)_2SO$	18.45
间溴苯胺	$C_6H_4BrNH_2$	18.5
苯肼	$C_6H_5NHNH_2$	19.8
丙三醇，甘油	$CH_2OHCHOHCH_2OH$	20
1,4-丁二醇	$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$	20.1
苯甲酸苄酯，苯甲酸苯甲酯	$C_6H_5CO_2CH_2C_6H_5$	21
三乙醇胺	$N(CH_2CH_2OH)_3$	21.2
环己醇	$CH_2(CH_2)_4CHOH$	25.15
二苯甲烷	$(C_6H_5)CH_2$	25.35
叔丁醇，2-甲基-2-丙醇	$(CH_3)_3COH$	25.5
2-丙酸	$CH_3CHBrCO_2H$	25.7(稳态) -3.9(非稳态)
异氮杂萘，异喹啉	C_9H_7N	26.5
(二)苯醚	$(C_6H_5)_2O$	26.84
甲酰乙胺	$HCONHC_2H_5$	28
对溴甲苯	$C_6H_4BrCH_3$	28.5
邻甲苯酚	$CH_3C_6H_4OH$	30.94
(正)癸酸	$CH_3(CH_2)_8CO_2H$	31.5
邻溴苯胺	$C_6H_4BrNH_2$	32
丙二腈	$CH_2(CN)_2$	32
邻甲氧基苯酚，愈创木酚	$CH_3OC_6H_4OH$	32
间氯苯酚	$C_6H_4Cl(OH)$	33
间溴苯酚	$C_6H_4Br(OH)$	33
α-萘甲醛	$C_{10}H_7CHO$	33~34
α-苯乙醛	$C_6H_5CH_2CHO$	33~34
2-甲萘，β-甲萘	$C_{10}H_7CH_3$	34.58
对甲苯酚	$CH_3C_6H_4OH$	34.8
氟乙酸	CH_2FCO_2H	35.2
(反式)氧化偶氮苯	$C_6H_5N(O)NC_6H_5$	36
乙二醇碳酸酯	$(CH_2O)_2CO$	39~40
羊毛脂		39.6①
丙醛肟，丙肟	C_2H_5CHNOH	40
1,6-己二胺	$H_2N(CH_2)_6NH_2$	41~42
氨基氰	H_2NCN	42
苯乙砜	$C_6H_5SO_2CH_2CH_3$	42
苯甲酸酐，苯酸酐	$(C_6H_5CO)_2O$	42
1,6-己二醇	$HO(CH_2)_6OH$	43
苯酚，石碳酸	C_6H_5OH	43
2,3-二甲基丁二醇	$[(CH_3)_2COH]_2$	43
邻硝基溴苯	$C_6H_4BrNO_2$	43
对氯苯酚	$C_6H_4Cl(OH)$	43.2~43.7
邻硝基苯甲醛	$C_6H_4(NO_2)CHO$	43.5~44
对甲苯胺	$CH_3C_6H_4NH_2$	43.7
dl-2-羟基丁酸	$C_2H_5CHOHCO_2H$	44~44.5
1,3-二溴内酮	$CH_2BrCOCH_2Br$	45
2,4-二氯酚，邻、对二氯苯酚	$C_6H_3Cl_2OH$	45
2-碘苯酸	CH_3CHICO_2H	45~47
乙醛肟，乙肟	CH_3CHNOH	47
二苯甲酮	$(C_6H_5)_2CO$	(α)48.1 (β)26
胍，亚胺脲	$(H_2N)_2C{=}NH$	50
溴乙酸	CH_2BrCO_2H	50
邻氨基联苯	$C_6H_5C_6H_4NH_2$	51~53
莰烯	$C_{10}H_{16}$	52
戊醛肟	$CH_3(CH_2)_3CHNOH$	52
L(+)-乳酸，L(+)-α-羟基内酸	CH_3CHOCO_2H	52.8
环扁桃酯		52.9①
2,4-二硝基氯苯	$C_6H_3(NO_2)_2Cl$	53
对氨基联苯	$C_6H_5C_6H_4NH_2$	53~54
对二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	53.1
水合三氯乙醛	$CCl_3CH(OH)_2$	53.5
乙二酸二甲酯	$(CO_2CH_3)_2$	54
二苯胺	$(C_6H_5)_2NH$	54~55
对硝基甲苯	$C_6H_4(NO_2)CH_3$	54.5
甘油三硬脂酸酯	$(C_{17}H_{35}CO_2)_3C_3H_5$	α:55 β:75 γ:64.5
一氯三溴甲烷	$CClBr_3$	55
聚乙二醇		55.2
硬脂酸		55.4①
间硝基溴苯	$C_6H_4BrNO_2$	56[稳态]
丁二腈	$NCCH_2CH_2CN$	57.15~57.20
对甲氧基苯胺	$C_6H_4(NH_2)OCH_3$	57.2
间硝基苯甲醛	$C_6H_4(NO_2)CHO$	58
三氯乙酸	CCl_3CO_2H	58
顺(式)丁烯二酸酐，马来酸酐	$(CHCO)_2O$	60
甘油-1-硝酸酯	$(HO)_2C_3H_5ONO_2$	61
β-萘甲醛	$C_{10}H_7CHO$	61~63
1-硝基萘，α-硝基萘	$C_{10}H_7NO_2$	61.5
氯乙酸	CH_2ClCO_2H	63
间苯二胺	$C_6H_4(NH_2)_2$	63~64
三聚甲醛	$(CH_2O)_3$	64
苯磺酸	$C_6H_5SO_3H$	65~66
2,6-二硝基甲苯	$C_6H_3(NO_2)_2CH_3$	66
对溴苯酚	$C_6H_4Br(OH)$	66.4
对溴苯胺	$C_6H_4BrNH_2$	66.4
α-萘磺酰氯	$C_{10}H_7SO_2Cl$	68
偶氮苯(反式)	$C_6H_5N{=}NC_6H_5$	68.5
二苯甲醇	$(C_6H_5)_2CHOH$	69

续表

名称	化学式	熔点/℃
2,4,6-三氯苯酚	$C_6H_2Cl_3OH$	69.5
邻二氮杂茂,吡唑	NCHCHCHNH	69.5~70
二苯亚砜	$(C_6H_5)_2SO$	70.5
2,4-二硝基甲苯	$C_6H_3(NO_2)_2CH_3$	71
对甲苯磺酰氯	$CH_3C_6H_4SO_2Cl$	71
联(二)苯	$(C_6H_5)_2$	71
苯甲酸苯酯	$C_6H_5CO_2C_6H_5$	71
邻硝基苯胺	$C_6H_4(NO_2)NH_2$	71.5
(反式)2-丁烯酸	$CH_3CH=CHCO_2H$	71.5~71.7
硬脂酸,十八烷酸	$CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$	71.5~72
对氯苯胺	$C_6H_4ClNH_2$	72.5
8-羟基喹啉	C_9H_7ON	75~76
布洛芬		75.6①
苯乙酸	$C_6H_5CH_2CO_2H$	77
2-乙炔酸	$CH_3C\equiv CCH_2H$	78
2,4,6-三氯苯胺	$C_6H_2Cl_3NH_2$	78.5
β-萘磺酰氯	$C_{10}H_7SO_2Cl$	79
三苯膦	$(C_6H_5)_3P$	80
羟基乙酸,乙醇酸	$HOCH_2CO_2H$	80
萘	$C_{10}H_8$	80.55
丙酰胺	$C_2H_5CONH_2$	81.3
香草醛		81.6①
2,4,6-三硝基甲苯,TNT	$C_6H_2(NO_2)_3CH_3$	82
氢氯化氮杂苯	$C_5H_5N\cdot HCl$	82
乙酰胺	CH_3CONH_2	82.3
碘乙酸	CH_2ICO_2H	83
碳酸二苯酯	$(C_6H_5O)_2CO$	83
对硝基氯苯	$C_6H_4ClNO_2$	83.6
邻羟基苯甲醇,水杨醇	$C_6H_4(OH)CH_2OH$	87
对二溴苯	C_6H_4Br	87.33
1-萘磺酸,α-萘磺酸	$C_{10}H_7SO_3H$	90
环己酮肟	$CH_2(CH_2)_4CNOH$	90
间二硝基苯	$C_6H_4(NO_2)_2$	90.02
硬脂酸镁	$[C_{17}H_{35}COO]_2Mg$	90.5①
戊酸乙酯	$CH_3(CH_2)_3COCH_2CH_3$	91.2
乙脲	$C_2H_5NHCONH_2$	92.1~92.4
三苯甲烷	$(C_6H_5)_3CH$	94(稳态)
苯偶酰,联苯酰	$(C_6H_5CO)_2$	95~96
二苯乙二酮,联二苯酰	$(C_6H_5CO)_2$	95~96
2,4,6-三溴苯酚	$C_6H_2Br_3OH$	95~96
2,4,6-三硝基苯酚,苦味酸	$C_6H_2(NO_2)_3OH$	96
1-萘酚,α-萘酚	$C_{10}H_8O$	96
氨基脲	$H_2NNHCONH_2$	96
α-羟基乙醛	$HOCH_2CHO$	97
重氮氨基苯	$C_6H_5N=NNHC_6H_5$	98
戊二酸	$CH_2(CH_2CO_2H)_2$	99
菲,品(稠)三苯	$(C_6H_4CH)_2$	101
偶氮二异丁腈	$C_8H_{12}N_4$	102~104
邻苯二胺	$C_6H_4(NH_2)_2$	102~103
邻苯二酚,儿苯酚,焦儿茶酚	$C_6H_4(OH)_2$	105
对硝基苯甲醛	$C_6H_4(NO_2)CHO$	106
庚二酸	$(CH_2)_5(CO_2H)_2$	106
正戊酰胺	$CH_3(CH_2)_3CONH_2$	106
过氧化苯二甲酰,过氧化苯酰	$(C_6H_5CO_2)_2$	106~108
1,9-壬二酸	$CH_2(CH_2CH_2CH_2CO_2H)_2$	106.5
邻甲苯甲酸	$CH_3C_6H_4CO_2H$	107~108
间苯二酚	$C_6H_4(OH)_2$	111
间甲苯甲酸	$CH_3C_5H_4CO_2H$	111~113
β-萘酚	$C_{10}H_8O$	111~113①
六氯化苯(高丙体)(γ)	$C_6H_6Cl_6$	112.5~113
乙酸铵	$CH_3CO_2NH_4$	114
间硝基苯胺	$C_6H_4(NO_2)NH_2$	114
乙硫脲	$C_2H_5NHCSNH_2$	114
乙酰苯胺	$C_6H_5NHCOCH_3$	114.2①
		114.3
丁酰胺	$C_2H_5CH_2CONH_2$	114.8
2,4-二硝基苯酚	$C_6H_3(NO_2)_2OH$	115~116
对苯醌	$C_6H_4O_2$	115.7(升)
异丙醇铝	$Al[OCH(CH_3)_2]_3$	118
邻二硝基苯	$C_6H_4(NO_2)_2$	118.5
丁二(酸)酐	$(CH_2CO)_2O$	119.6
多聚甲醛	$(CH_2O)n(n=8-10)$	120~170
2,4,6-三溴苯胺	$C_6H_2Br_3NH_2$	122
苯甲酸,安息香酸	$C_6H_5CO_2H$	122.4
三碘甲烷	CHI_3	123
氯洁霉素		123①
间氨基苯酚	$C_6H_4(NH_2)OH$	123
甲酸钠	HCOONa	124
2-萘磺酸,β-萘磺酸	$C_{10}H_7SO_3H$	124~125
对氨基偶氮苯	$C_6H_5N_2C_6H_5NH_2$	127
三苯胺	$(C_6H_5)_3N$	127
对硝基溴苯	$C_6H_4BrNO_2$	127
联苯胺	$(C_6H_4NH_2)_2$	128(稳态)
二苯砜	$(C_6H_5)_2SO$	128~129
α-萘醌,1,4-萘醌	$C_{10}H_6O_2$	128.5
dl-不旋羟基,丁二酸	$HO_2CCH_2CHOHCO_2H$	128.9
2,4-二硝基苯磺酸	$C_6H_3(NO_2)_2SO_3H$	130

续表

名称	化学式	熔点/℃
甲苯磺丁脲 Tolbutamide		130.7[①]
邻苯二甲酸酐，苯酐	$C_6H_4(CO)_2O$	131.61
甘露糖	$CH_2OH(CHOH)_4CHO$	132~133
苯甲酰胺	$C_6H_5CONH_2$	132.5~133.5
氯代丙二酸	$CHCl(CO_2H)_2$	133
α-萘乙酸	$C_{10}H_7CH_2CO_2H$	133
乙酰替萘胺	$C_{10}H_7NHCOCH_3$	134
对硝基邻甲苯胺	$CH_3C_6H_3(NO_2)NH_2$	134~135
非那西丁		134.1[①]
22 癸二酸	$[(CH_2)_4CO_2H]_2$	134.5
乙酰水杨酸，阿斯匹林	$CH_3CO_2C_6H_4CO_2H$	135
三溴乙酸	CBr_3CO_2H	135
尿素	H_2NCONH_2	135
肉桂酸，β-苯烯酸(反式)	$C_6H_5CH{=}CHCO_2H$	135~136
苯偶烟，安息香，二苯乙醇酮(*dl*)	$C_6H_5COCHOHC_6H_5$	137
内硫异烟胺		137.8，142.5[①]
对苯二胺	$C_6H_4(NH_2)_2$	140
乌氨酸，2,5-二氨基戊酸	$H_2N(CH_2)_3CH(NH_2)CO_2H$	140
2,4-滴；2,4-D；2,4-二氯苯氧乙酸	$C_6H_3Cl_2OCH_2CO_2H$	140~141
间硝基苯甲酸	$C_6H_4(NO_2)CO_2H$	140~142
葡萄糖		141.0[①]
利福平		141.1[①]
β-萘乙酸	$C_{10}H_7CH_2CO_2H$	142
辛二酸	$(CH_2CH_2CH_2CO_2H)_2$	144
甘油醛	$CH_3OHCHOHCHO$	145
三苯甲基(自由基)	$(C_6H_5)_3C$	145~147
β-萘醌，邻萘醌	$C_{10}H_6O_2$	146
乳糖		146.4[①]
邻氨基苯甲酸	$C_6H_4(NH_2)CO_2H$	146~147
内消旋酒石酸	$(CHOHCOH)_2$	146~148
邻硝基苯甲酸	$C_6H_4(NO_2)CO_2H$	147~148
对硝基苯胺	$C_6H_4(NO_2)NH_2$	148.5~149.5
氯霉素		150.9[①]
氟哌啶醇		151.9[①]
1,6-己二酸	$(CH_2CH_2CO_2H)_2$	153
柠 22 檬酸	$HO_2CCH_2C(CO_2H)CH_2CO_2HOH$	153
对羟基偶氮苯	$C_6H_5N{=}NC_6H_4OH$	155~157
苯磺酰胺	$C_6H_5SO_2NH_2$	156
萘普生		156.1[①]
甲酸 22 钾	$HCOOK$	157
丙酮醛二肟	$C_3H_6N_2O_2$	157

名称	化学式	熔点/℃
α-苯乙酰胺	$C_6H_5CH_2CONH_2$	157
邻羟基苯甲酸，水杨酸	$C_6H_4(OH)CO_2H$	159
α-萘甲酸	$C_{10}H_7CO_2H$	161
山梨糖	$CH_2OH(CHOH)_3COCH_2OH$	162~163
乙醛缩氨基脲	$C_2H_4N_2HCONH_2$	163
法莫替丁		163.8[①]
磺胺		164.1[①]
三苯甲醇	$(C_6H_5)_3COH$	164.2
(阿拉伯)戊醛糖(*dl*)	$C_4H_9O_4CHO$	164.5
吡唑酮	$C_3H_4ON_2$	165
磺胺，对氨基苯磺酰胺	$H_2NC_6H_4SO_2NH_2$	165~166
甘露醇 Mannitol		167.5[①]
d-半乳糖	$CH_2OH(CHOH)_4CHO$	170
1,3-二氮杂茚苯并咪唑	$C_7H_6N_2$	170.05
磺胺甲基异恶唑 Sulfamethoxazole		170.4
扑热息痛		170.5[①]
醌氢醌，对苯醌合对苯二酚	$C_6H_4O_2C_6H_4(OH)_2$	171
异烟肼，雷米封	$C_5H_4CONHNH_2$	171
芬氟拉明		171.8[①]
二茂铁	$(C_5H_5)_2Fe$	172.5~173
对亚硝基苯胺	$C_6H_4(NO)NH_2$	173~174
硝苯啶 Nifedipine		173.4[①]
对苯二酚	$C_6H_4(OH)_2$	173.4
间氨基苯甲酸	$C_6H_4(NH_2)CO_2H$	174
邻氨基苯酚	$C_6H_4(NH_2)OH$	174
对二硝基苯	$C_6H_4(NO_2)_2$	174
丁炔二酸	$HO_2CC{\equiv}CCO_2H$	179
维生素 C		181.0[①]
硫脲	H_2NCSNH_2	182
对甲苯甲酸	$CH_3C_6H_4CO_2H$	182
磷霉素 222 钙		182.2[①]
β-萘甲酸 22	$C_{10}H_7CO_2H$	185.5
对氨基苯酚	$C_6H_4(NH_2)OH$	186~187
六氯乙烯	CCl_3CCl_3	186.7~187.4(封管)
丁二酸，琥珀酸	$(CH_2CO_2H)_2$	188
对氨基苯甲酸	$C_6H_4(NH_2)CO_2H$	188~189
乙二酸，草酸	$(CO_2H)_2$	189.5
卡马西平		190.9[①]
2,4-二硝基苯肼	$C_6H_3(NO_2)_2NHNH_2$	194
酮替芬		194.4[①]
β-萘甲酰胺	$C_{10}H_7CONH_2$	195
磺胺二甲嘧啶		197.5[①]

续表

名　称	化学式	熔点/℃	名　称	化学式	熔点/℃
孕二烯酮		200.0①	三唑仑		242.1①
α-萘甲酰胺	$C_{10}H_7CONH_2$	204～205	匹莫林		251.0①
羧甲半胱		205.3①	环己六醇	$C_6H_6(OH)_6$	253
利他林		211.5①	哌仑西平		256.9①
维生素 B_6		212.7①	维生素 B_1		258.3①
丙吡胺		215.2①	甲硝基咪唑		259.0①
嘌呤	$C_5H_3N_4$	216～217	胱氨酸，双巯丙氨酸	$[HO_2CCH(NH_2)CH_2S]_2$	260
蒽，并三苯	$(C_6H_4CH)_2$	216.2～216.4			
乙酰脲	$CH_3CONHCONH_2$	218	酚酞	$C_{20}H_{14}O_4$	260.6①
环丙沙星		220.1①	水杨酸钠		262.5，296.7①
洛哌丁胺		225.8①	季戊四醇	$C(CH_2OH)_4$	269(升华)
舒乐安定		227.1①	沙利度胺		272.9①
达那唑		229.2①	氧氟沙星		274.8①
糖精钠		230.2①	曲安缩松		278.1①
六氯代苯	C_6Cl_6	230	色氨酸	$C_6H_4NHCH{=}CCH_2\underset{\underset{NH}{\mid}}{C}HCO_2H$	282
咖啡咽，咖啡碱	$C_8H_{10}O_2N_4$	238			
邻苯二甲酰亚胺	$C_6H_4(CO)_2NH$	238	对氨基苯磺酸	$C_6H_4(NH_2)SO_3H$	288
4,4'-二硝基联苯	$(C_6H_4NO_2)_2$	240～243	乙酸钠	CH_3CO_2Na	320
对硝基苯甲酸	$C_6H_4(NO_2)CO_2H$	242	间苯二甲酸	$C_6H_4(CO_2H)_2$	348

① 数据出自本手册第一版第十章。

参 考 文 献

1 松尾隆祐，崎山　稔．晃：日本熱測定学会編．新熱分析の基礎と応用．東京：(株) リアライズ社，1989：210

2 Dodd J W，Tonge K H．Thermal Methods．London：John Wiley and Sons，1987：337，335

3 孙秀兰，李吉林编．热电偶温度-毫伏对照表．北京：中国计量出版社，1988

4 俞志明，中国化工商品大全．(上册)，北京：中国物资出版社，1992

5 王濮等．系统矿物学．(上、中、下)，北京：地质出版社，1982

6 樱井良文、小泉光惠等，陈俊延、王余君译．新型陶瓷材料及其应用．北京：中国建筑工业出版社，1983

7 Blazek．A，Thermal Anlysis，New York：Van Nostrand Reinhold Company：1973

8 Smykatz-Kloss．W．，Differential Thermal Analysis Application and Results in Mineralogy，Berlin：Sprringer-verlag，1974

9 戴安邦、沈孟长．元素周期表．上海：科学技术出版社，1981

10 印永嘉．大学化学手册．济南：山东科学技术出版社，1985

11 林传仙、白正华、张哲儒．矿物及有关化合物热力学数据手册．北京：科学出版社，1985

12 王箴．化工辞典，第三版．北京：化学工业出版社，1992

热分析曲线图索引

图号　　　　图　名

图号　　　　图　名

图号　　图 名

图号　　　　图　名

图号　　　　　　图　名

综 合 索 引

一 划

二 划

三 划

四 划

五 划

六　划

七　划

八　划

九　划

十　划

十 一 划

十 二 划

十 三 划

十 四 划

十 五 划

十 六 划

十 七 划

其 他

本册符号与略号表

A	峰面积
$a=n/m$	(其中 n——Avrami 指数；m——Ozawa 指数)
A_f	逆相变终止温度
A_i	逆相变起始温度
a_T	移动因子
ACC	交变量热法(alternating current calorimetry)
ASTM	美国材料试验学会(American Society for Testing Materials)
B	胺与环氧的当量比
b_0	折叠链层厚度
C	常数;可反应物的浓度
C_1、C_2	WLF 方程中的分子常数
C_p	比热容
C_p^L	液体的定压比热容
$C_p{}^n$	纳米晶的定压比热容
$C_p{}'s$	标准物质的定压比热容
C_{px}	试样的定压比热容
C_r	参比物热容
C_s	试样热容
CRM	检定参样(Certified Reference Materials)
dC/dt	反应速率
$(dC/dt)_p$	极大反应速率
D	结晶峰半高宽
DIN	德国工业标准(Deutsche Industrie Normen)
DMA	动态热机械分析(dynamic mechanical analysis)
DSC	差示扫描量热法(differential scanning calorimetry)
DTA	差热分析(differential thermal analysis)
DTG	微商热重法(derivative thermogravimetry)
E	表观活化能
E'	动态储能模量
E''	动态损耗模量
E^*	动态模量
E_g	玻璃转变活化能
E_p	极化电场
EGA	逸出气分析(evolved gas analysis)
EGD	逸出气检测(evolved gas detection)
F	部分面积分数
f	频率
f_S	自由体积分数
$f(x)$	机理函数
FTIR	傅立叶变换红外光谱法(Fourier transform infrared spectrometry)
G	动力学结晶能力； 球晶径向生长速率； 计算 DTA 峰面积的校正因子； 试样热容
G_v	体积自由焓
$g(x)$	积分函数
GB	(中国)国家标准(Chinese National Standards)
GC	气相色谱法(gas chromatography)
GFA	合金形成玻璃的能力
H	热量
h	峰高
H_{mix}	混合焓
H_T	总热量
ΔH	转变焓
ΔH_f^0	完善结晶的熔融热
ΔH_{meas}	转变焓实测值
ΔH_{ref}	转变焓认定值
ICTA	国际热分析协会(International Confederation for Thermal analysis)
ICTA-NBS	ICTA-NBS 标样(Standard Reference Materials)
JIS	日本工业标准(Japanese Industrial Standards)
K	常数； DSC 曲线热量方程中的比例常数； 玻尔兹曼常数； 热导率(或称导热系数)
$K(T)$	结晶速率常数

符号	含义
K_a	自催化速率常数
K_c	催化速率常数
K_g	与能量及结晶区域有关的常数
K_p	结晶速率常数的最大值
L	最小分离温度
L_o	试样原长
ΔL	试样长度变化
m	试样质量； 反应动力学参数
M_f	马氏体相变终止温度
M_i	马氏体相变起始温度
M_w	重均分子量
MS	质谱法
N	实验次数
n	反应级数
NBS	(美国)标准局(National Bureau of Standards)
OL	氧化发光(oxyluminescence)
OTTER	(光-热瞬变辐射测量(opto-thermal transient emission radiometry)
p	压力
$p(x)$	描写反应速率函数的积分表达式
POL	偏光显微镜
Q	相变热
Q^A	逆相变焓
Q^M	马氏体相变焓
dQ/dt	热流速率,热流差
R	热阻;分辨率;气体常数
r	转化速率;球晶半径
$r = L/L^*$	(其中 L——折叠链片层最后厚度; L^*——折叠链片层最初厚度)
r_p	孔半径
RC_s	热时间常数
S	峰面积； 试样厚度
S_m	熔化熵
S_{mix}	混合熵
$S.F.I$	固体脂指数
T	温度
t	时间
T_c	结晶温度
T_e	外推始点
t_e	起始时间
t_f	终止时间
T_f	烘箱恒温老化实验温度
t_f	在温度 T_f 老化的寿终时间
T_g	玻璃化转变温度
T_i	起始温度
T_m	熔融温度
T_m^o	平衡熔点
T_0	参考温度
T_p	峰温,极化温度
t_p	极化时间
T_r	参比物温度
T_s	试样温度
$T_{20\,000}$	绝缘材料的温度指数
TA	热分析(thermal analysis)
TG	热重法(thermogravimetry)
TL	热释光(thermoluminescence)
TMA	热机械分析(thermomechanical analysis)
TMDSC	调制式差示扫描量热法(temperature-modulated differential scanning calorimetry)或简称 MDSC
TSC	热释电分析(thermostimulated current analysis)
TWA	温度波分析(temperature wave analysis)
ΔT_r	参比池的吸附温升
ΔT_s	试样的吸附温升
U^*	结晶高聚物分子链迁移活化能
$\bar{V}$	摩尔体积
V_f	自由体积
$\bar{V}_{sp}$	比容
w	质量分数
w_i	组分 i 的质量分数
x	杂质摩尔分数
X	x 轴灵敏度
x_A	金属纯组元 A 的原子分数
Y	Y 轴灵敏度
Y_m	最大温度梯度
Z	前置因子
Z_t	Avrami 速率常数
α	热扩散率;转化率;相对结晶度
$d\alpha/dt$	反应速率； 固化速率
β	线膨胀系数

γ 应变;相关系数

γ_0 应变的最大振幅

θ 未结晶分数

$\Delta\theta$ 相位差

λ 热导率

ρ 密度

σ 应力;界面能;平行于分子链方向单位面积的界面自由能

σ_e 垂直于分子链方向单位面积的界面自由能

σ_o 应力的最大振幅

τ 试样容器直径;转变时间;松弛时间

ϕ 升(降)温速率

φ 体积分数

ω 频率